

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

**ÉTUDE DU COMPORTEMENT DE SORPTION DES CONGÉNÈRES DU TOXAPHÈNE
SUR LA MATIÈRE PARTICULAIRE DU MILIEU MARIN**

**(Sorptive behaviour study of the toxaphene congeners
on marin particulate matter)**

THÈSE DE DOCTORAT

présentée à

L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À RIMOUSKI

pour l'obtention du grade de *PHILOSOPHIAE DOCTOR* (OCÉANOGRAPHIE)

Par

YOUSOUF DJIBRIL SOUBANEH

Mai 2008

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À RIMOUSKI
Service de la bibliothèque

Avertissement

La diffusion de ce mémoire ou de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire « *Autorisation de reproduire et de diffuser un rapport, un mémoire ou une thèse* ». En signant ce formulaire, l'auteur concède à l'Université du Québec à Rimouski une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de son travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, l'auteur autorise l'Université du Québec à Rimouski à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de son travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits moraux ni à ses droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, l'auteur conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont il possède un exemplaire.

À Mes parents

À Souad

À ma famille

À Saïda

À la mémoire de Khadija

« Ce n'est pas dans la science qu'est le bonheur, mais dans l'acquisition de la science ».

Edgar Poe

« J'ai appris à ne jamais tarir le puits de mon inspiration, à toujours m'arrêter quand il restait un peu d'eau au fond et à laisser sa source le remplir pendant la nuit. »

Ernest Hemingway

REMERCIEMENTS

Je voudrais, en premier lieu, remercier le docteur Émilien Pelletier, professeur-chercheur à l'ISMER, d'avoir accepté de présider mon jury de thèse. Émilien a toujours été de bons conseils et a régulièrement montré de l'intérêt à l'avancement de mes travaux.

Je suis honoré que le docteur Luc Tremblay, chercheur au Département de Chimie et Biochimie de l'Université de Moncton, ait pris de son temps pour évaluer cette thèse à titre de membre externe du jury. Les travaux de Luc Tremblay sur la sorption des hydrocarbures aromatiques polycycliques sur la matière particulière du l'écosystème du Saint-Laurent ont été une source d'inspiration.

Un grand merci au docteur Jean-Pierre Gagné, professeur-chercheur à l'ISMER et directeur de mes travaux de recherches, pour m'avoir permis d'entreprendre ce doctorat. Jean-Pierre m'a transmis sa passion pour la recherche. J'ai particulièrement apprécié les efforts qu'il a dépensés pour faciliter mon intégration dans le monde de l'océanographie, la grande confiance qu'il a manifesté à mon égard et sa constante volonté de me transmettre les rigueurs scientifiques du métier de chercheur.

Un grand merci également au docteur Michel Lebeuf, chercheur à l'Institut Maurice Lamontagne (Pêches et Océans, Canada) et co-directeur de mes recherches pour m'avoir ouvert les portes de son laboratoire. Sans Michel, ce doctorat n'aurait probablement pas été aussi riche

d'enseignements. Les conseils, les commentaires et les longues discussions avec Michel ont été pour moi des atouts.

Je profite de cet espace pour remercier également les docteurs Bruno Gouteux et Huixiang Xie pour leurs commentaires constructifs en tant que membre du comité de ma thèse. Les commentaires de Bruno et Huixiang ont été très utiles aussi bien pour la réalisation de mon projet de doctorat et pour la publication des résultats. En plus des personnes mentionnées précédemment, le professeur de chimie à l'UQAR, Yves Paquin et le docteur Richard Saint-louis, ont été de bons conseils.

Mes remerciements vont également à Steve Trottier et Michelle Noël pour leur support technique durant les analyses des échantillons. Je remercie aussi celles et ceux qui m'ont aidé ou apporté un support technique à un moment ou à un autre de mes recherches : Sévrine Lefevre, Frédéric Mouhot, Sonia Brugel, Sébastien Mas, Diane Bérubé, Gilles Desmeules, Sylvain Leblanc et Ghislain Canuel. Je tiens à remercier les équipages du navire de recherche Coriolis .

Merci à tous mes amis(es) d'ici et d'ailleurs pour avoir contribué à ce que je suis.

Merci à mes parents de m'avoir encouragé à continuer mes études. Je vous admire pour votre vision des choses et votre intelligence qui m'ont toujours convaincu que finalement faire des études n'est qu'un atout supplémentaire.

Finalement, merci à toi, Souad, pour tout ton soutien inestimable.

RÉSUMÉ

Le toxaphène a été un des chloropesticides les plus utilisés dans le monde avec une utilisation globale de $1,33 \times 10^6$ tonnes. Cette quantité est équivalente à celle des BPCs utilisée pour la même période (1950-1990). Le toxaphène technique est constitué d'un mélange complexe de centaines de chlorobornanes (CHBs) et de chloroterpènes. Bien que le toxaphène ait été banni depuis 1990, des concentrations relativement importantes des congénères persistants du toxaphène sont observés dans les compartiments des milieux aquatiques (eaux, les sédiments et les matrices biologiques). Les CHBs sont repartis différemment dans ces compartiments. Trois groupes de CHBs sont particulièrement intéressants pour leurs distributions dans l'environnement aquatique. Les heptachlorobornanes, contenant sept atomes de chlore, sont majoritaires dans les sédiments (25-55%) alors qu'ils ne constituent qu'une faible proportion du toxaphène observé (~15%) dans les matrices biologiques. À l'inverse, les octachlorobornanes et les nanochlorobornanes, contenant respectivement huit et neuf atomes de chlore, peuvent représenter jusqu'à 80% du toxaphène mesuré dans les matrices biologiques tandis qu'ils ne constituent qu'une faible proportion (3,5-20%) du toxaphène rapporté dans les sédiments.

La matière particulaire en suspension (MPS) constitue un élément clé dans le transfert et la distribution des contaminants organiques hydrophobes (COHs), comme le toxaphène, dans les compartiments des milieux aquatiques. En effet, les interactions des COHs avec la MPS sont déterminants pour la réactivité, la mobilité et la disponibilité de ces composés dans l'environnement aquatique.

La sorption et la désorption des congénères du toxaphène sur la MPS sont deux processus importants pouvant affecter leur distribution dans l'environnement. Cependant, aucune étude n'a été entreprise jusqu'à présent pour étudier les interactions de sorption/désorption des congénères du toxaphène sur la MPS. Cette étude vise à combler cette lacune en aidant à mieux comprendre les comportements de sorption/désorption de trois congénères du toxaphène (B7-1450, B8-1413 et B9-1679) sur du sédiment marin utilisé comme MPS.

La sorption du B7-1450, utilisé comme congénère modèle des heptachlorobornanes, a été réalisée pour la première fois sur du sédiment marin à l'aide d'un réacteur de sorption. Les pertes du B7-1450 sur les parois du réacteur et les pertes dues à l'évaporation du B7-1450 durant le protocole d'analyse de ce congénère ont été évaluées. Les coefficients de sorption (K_d et K_{oc}) du B7-1450 peuvent être surévalués jusqu'à 30 % si ces pertes ne sont pas prises en compte. De ce fait, des équations ont été établies, validées et utilisées pour déterminer correctement les coefficients de sorption du B7-1450. Les valeurs de K_{oc} varient entre $3,5 \times 10^4$ à $6,5 \times 10^4$ mL/g pour l'intervalle de concentrations utilisées. Ces valeurs indiquent une forte affinité du B7-1450 pour la matière particulaire (MP) de l'environnement comme les sédiments ou les sols.

Les comportements de sorption/désorption du B7-1450 ont été étudiés en fonction du temps afin de comprendre les interactions des heptachlorobornanes avec le sédiment. De plus, les processus de sorption/désorption du B7-1450 sur du sédiment ont été étudiés dans des conditions

de salinité et température différentes afin d'évaluer la sorption et la séquestration (désorption faible ou sorption irréversible) du B7-1450 en fonction des conditions du milieu. Les données obtenues ont été caractérisées avec des modèles de sorption. Les processus de sorption et de désorption ont atteint l'équilibre au bout d'une courte période (16.4 h.). Ces résultats indiquent que le transfert du B7-1450 vers l'intérieur du sédiment serait retardé. De plus, la désorption du B7-1450 à partir du sédiment est moins importante au début du temps de contact comparativement à la période d'équilibre. Ces comportements suggèrent que les molécules de B7-1450 pourraient accéder à différents sites de sorption disponibles sur le sédiment. Les valeurs de K_{oc} et K_d varient respectivement de $3,2 \times 10^4$ à $6,0 \times 10^4$ mL/g et de 560 à 1100 mL/g à l'intérieur de la gamme de salinités et de températures testées pour l'intervalle de concentrations utilisées. Les coefficients de sorption, K_{oc} et K_d , augmentent avec la salinité et diminuent avec la température. De plus, la séquestration du B7-1450 est moins importante à faible salinité comparativement aux conditions de hautes salinités. Par ailleurs, les coefficients de sorption sont plus importants à faibles concentrations quelque soit les conditions du milieu. Ces résultats suggèrent que les heptachlorobornanes pourraient être plus séquestrés sur la MPS en milieu de forte salinité et de faible température de type marin froid.

Enfin, une étude de la sorption/désorption du B8-1413 et du B9-1679, utilisés comme congénères modèles des octachlorobornanes et des nonachlorobornanes, a été réalisée sur un sédiment marin. Comme pour le B7-1450, des équations correctives des pertes ont été établies, validées et utilisées pour déterminer les paramètres de sorption des congénères B8-1413 et B9-1679. Les données obtenues montrent des comportements similaires de sorption/désorption du B8-1413 et B9-1679 sur le sédiment. Les valeurs du coefficient de sorption K_{oc} , varie de $1,5 \times 10^5$ à $2,1 \times 10^5$ mL/g pour le gradient de concentrations étudiées. Ces valeurs montrent une sorption importante de ces deux congénères sur le sédiment. Cependant, nous avons observé une séquestration du B8-1413 et du B9-1679 par le sédiment deux fois moins importantes que celle du B7-1450 qui est connu pour être présent dans la matrice sédimentaire. Les résultats suggèrent que les octachlorobornanes et nonachlorobornanes peuvent être plus disponibles dans la phase aqueuse comparativement aux heptachlorobornanes.

ABSTRACT

The toxaphene has been one of the most widely used pesticides in the world, with a cumulative worldwide use estimated at 1.33×10^6 tons corresponding to the PCBs amount used during the same period of time (1950-1990). Technical toxaphene is a complex mixture of several hundred chlorobornanes (CHBs) and other chloroterpene congeners. Despite its ban in most parts of the world since the 1990s, toxaphene residues were reported in compartments of several aquatic ecosystems (water column, sediments and biological matrices) at significant levels. CHBs were distributed differently in these compartments. Three homologue CHB groups have distinctive distributions in the aquatic environment. The heptachlorobornanes, having seven chlorine atoms, are observed in relatively high content (25-55%) in sediments whereas they account for a small fraction (15%) of all toxaphene detected in biological matrices. In contrast, octachlorobornanes and nanochlorobornanes, having eight and nine chlorine atoms, respectively, could contribute to up to 80% of the toxaphene congeners isolated from biological matrices. Octachlorobornanes and nanochlorobornanes account only for 3.5-20% of toxaphène reported in the sedimentary matrices.

The suspended particulate matter (SPM) plays a key role in the distribution and transfer of hydrophobic organic compounds (HOCs), such as toxaphene, in the aquatic system. The interactions of HOCs with the SPM are important in the reactivity, availability and mobility of these compounds in the aquatic environment.

Sorption and desorption of toxaphene congeners on MPS are both important processes in the distribution of these compounds in the environment. To the best of our knowledge, there is no study characterising the sorption/desorption of toxaphene congeners on particulate matter, such as SPM or sediments. Our work aims to study the sorption and desorption behaviours of three toxaphene congeners (B7-1450, B8-1413 and B9-1679) on sediment used as SPM.

The sorption of the B7-1450, used as model compound of the toxaphene heptachlorobornane congeners found in sediments, has been investigated for the first time on sediment using batch sorption reactor. We firstly evaluated B7-1450 losses due to adsorption onto glass walls and to evaporation occurring during analytical treatment. Sorption coefficients, K_d and K_{oc} , of B7-1450 could be overestimated by $> 30\%$ if the losses were not corrected. Therefore, loss correction equations were established, validated and applied to determine sorption coefficients for the B7-1450 congener. The K_{oc} values for B7-1450 determined over a gradient of concentrations ranged from 3.5×10^4 to 6.5×10^4 mL/g. These values suggest a strong affinity of B7-1450 for particulate matter (PM) of the environnement such as sediments or soils.

Then, sorption/desorption behaviours of the B7-1450 on sediment were studied as a function of time to understand heptachlorbornes interactions with sediment. Moreover, sorption/desorption processes of the B7-1450 on sediment were studied in different salinity and temperature conditions. The sorption and sequestration of B7-1450 were assessed in these conditions using sorption models. Kinetic behaviours showed that sorption and desorption processes reached the equilibrium over short periods of time (16.4 h.). These results suggest that

the diffusion process of the B7-1450 in sediment are retarded. The results indicate a less important desorption of B7-1450 by sediment at the initial sorption time comparatively to the equilibrium. This behaviour suggests that the B7-1450 may access to different sorption sites available on sediment. K_{oc} and K_d values ranged from 3.2×10^4 to 6.0×10^4 mL/g and from 560 to 1100 mL/g in the range of salinities and temperatures tested. Sorption coefficients, K_{oc} and K_d , increase with the salinity and decrease when the temperature increases. Otherwise, the B7-1450 entrapment on the sediment is more important in the low salinity medium than in the high salinity medium. The results showed also higher sorption coefficients at low B7-1450 concentrations under all tested experimental conditions. Thus, heptachlorobornanes could be more entrapped by the SPM in low salinity medium or in cold marine medium.

Finally, the sorption/desorption of the B8-1413 and the B9-1679, used as model compounds of the octachlorobornanes and nonachlorobornanes, were studied on marine sediment. Equations were established, validated and applied to determine correctly sorption parameters of B8-1413 and B9-1679 congeners like for B7-1450 congener. The study showed a similar sorption/desorption behaviours of the B8-1413 and the B9-1679 on the sediment. The K_{oc} values determined over a gradient of concentration ranged from 1.5×10^5 to 2.1×10^5 mL/g. These values indicate an important sorption of B8-1413 and the B9-1679 on sediment. However, results showed that the B8-1413 and the B9-1679 were entrapped on the sediment twice less than the B7-1450 which is a toxaphene congener known to be present in sediment matrix. Results suggest that octachlorobornanes and nonachlorobornanes could be more available in the aqueous phase than the heptachlorobornanes.

LISTE DES PUBLICATIONS

(L'ordre de présentation et celui indiqué dans cette thèse)

Soubaneh, Y.D., M. Lebeuf, B. Gouteux, H. Xie, V. Nikiforov et J.-P. Gagné. 2008. Investigations on the sorption of a toxaphene model congener, the B7-1450, on marine sediment. *Chemosphere*, 71, 1019-1027.

Soubaneh, Y.D., J.-P. Gagné, M. Lebeuf, B. Gouteux et V. Nikiforov. Sorption and desorption behaviours of the B7-1450 toxaphene congener on marine sediment. (à soumettre).

Soubaneh, Y.D., J.-P. Gagné, M. Lebeuf, B. Gouteux et V. Nikiforov. Sorptive behaviours of two environmentally relevant congeners of the toxaphene on marine sediment. (à soumettre).

TABLE DES MATIERES

Remerciements.....	iv
Résumé.....	vi
Abstract	viii
Liste des publications	x
Table des matières	xi
Liste des figures	xiv
Liste des tableaux	xvii
Liste des acronymes.....	xix
 CHAPITRE 1	 1
Introduction générale.....	1
1.1 Le toxaphène, un pesticide complexe.....	3
1.1.1 L'utilisation du toxaphène.....	3
1.1.2 Le toxaphène technique et environnemental	3
1.1.3 Les propriétés physico-chimiques du toxaphène.....	7
1.1.4 Toxicité, persistance et bioaccumulation du toxaphène	10
1.2 La problématique environnementale	11
1.2.1 Les sources et le transport atmosphérique.....	12
1.2.2 La distribution dans les milieux aquatiques	14
1.2.2.1 La présence du toxaphène.....	14
1.2.2.2 Les congénères majoritaires	15
1.2.2.3 L'utilité de cette étude	18
1.3 La matière particulaire en suspension	20
1.3.1 Le géosorbant	21
1.3.2 Les interactions avec le toxaphène	23
1.4 Les processus de sorption et de désorption	26
1.4.1 La sorption et la désorption des composés organiques hydrophobes.....	27
1.4.2 Les coefficients de sorption et de désorption	29
1.4.2.1 La détermination des coefficients de sorption et de désorption	29
1.4.2.2 Le coefficient de sorption et la nature de la matière organique.....	30
1.4.3 Les outils descriptifs des processus de sorption et de désorption	31
1.4.3.1 Les modèles de sorption et de désorption.....	31
1.4.3.2 La notion de linéarité.....	34
1.5 L'étude de la sorption de trois congénères du toxaphène.....	35
1.5.1 Les congénères d'intérêts et le milieu réactionnel.....	35
1.5.2 Le géosorbant	36
1.5.3 Le protocole d'études de la sorption et de la désorption	37
1.5.4 La validation de la méthode de détermination des coefficients de sorption.....	38
1.5.5 La technique d'analyse	39
1.6 Les objectifs de l'étude et présentation de la thèse	40

CHAPITRE 2	43
Investigations on the sorption of a toxaphene model congener, the B7-1450, on marine sediment.....	43
Abstract.....	43
2.1 Introduction	44
2.2 Materials and method	47
2.2.1 Collection of sediment.....	47
2.2.2 Chemicals and standards	48
2.2.3 GC analysis and quantification.....	50
2.2.4 Experiments.....	52
2.2.4.1 Toxaphene loss by evaporation	52
2.2.4.2 Toxaphene loss by adsorption onto glassware	52
2.2.4.3 Mass balance.....	53
2.2.4.4 Sediment to solution ratio.....	54
2.2.4.5 Sorption equilibrium time.....	55
2.2.4.6 Determination of K_d	55
2.2.5 Data analysis.....	56
2.2.5.1 Calculation of relevant parameters	56
2.2.5.2 Statistical analysis	58
2.3 Results and discussion.....	58
2.3.1 Loss of B7-1450 during evaporation treatment.....	58
2.3.2 Loss by adsorption onto glassware.....	60
2.3.3 Mass balance of B7-1450 in a reactor without and with sediment.....	63
2.3.4 Sediment to solution ratio.....	63
2.3.5 Sorption equilibrium time.....	66
2.3.6 Determination of K_d and K_{oc}	68
2.4 Conclusion.....	71
2.5 Acknowledgements	71
CHAPITRE 3	73
Sorption and desorption behaviours of the B7-1450 toxaphene congener on marine sediment.....	73
Abstract.....	73
3.1 Introduction	74
3.2 Materials and methods.....	77
3.2.1 Sorbent.....	77
3.2.2 Sorbate and Chemicals	78
3.2.3 Sorptive kinetics studies	80
3.2.4 Sorptive isotherm studies	82
3.2.5 Extraction and quantification	83
3.2.6 Sorption models and data treatments.....	83
3.3 Results and Discussion	88
3.3.1 Sediment properties	88
3.3.2 Sorption and desorption kinetics	89
3.3.3 Sorption /desorption isotherms and hysteresis	94

3.3.3.1	Langmuir model	96
3.3.3.2	Linear and Freundlich models	97
3.3.4	Factors effects on sorption and desorption	101
3.3.4.1	Effects of salinity	101
3.3.4.2	Effects of temperature	104
3.3.4.3	Effects of concentrations on sorptive behaviours	106
3.4	Acknowledgements	109
CHAPITRE 4		110
Sorptive behaviours of two environmentally relevant congeners of the toxaphene on marine sediment		110
Abstract		110
4.1	Introduction	111
4.2	Materials and Method	114
4.2.1	Sorbent	114
4.2.2	Sorbate and Chemicals	115
4.2.3	Solute losses and recoveries	117
4.2.4	Sorption kinetics and isotherms	118
4.2.5	Sorptive isotherms and competition studies	119
4.2.6	Sorption models	120
4.3	Results and Discussion	122
4.3.1	Evaluation of solute losses and recoveries	122
4.3.2	Sorption kinetics	129
4.3.3	Sorptive isotherms	131
4.3.4	Sorptive competition	138
4.3.5	Environmental relevance	141
4.4	Acknowledgements	143
CHAPITRE 5		144
Conclusions et perspectives		144
Bibliographie		161

LISTE DES FIGURES

- Figure 1.1 : Synthèse du toxaphène à partir du camphène et principales familles de composés formés : (1) chlorobornanes, (2) chlorocamphènes, (3) chlorodihydro-camphènes, (4) chlorobornènes (adapté de Vetter et Oehme, 2000). Les chiffres réfèrent à la numérotation des carbones utilisés dans la nomenclature officielle..... 5
- Figure 1.2: Représentation schématique du rôle de la matière particulaire en suspension (MPS) dans certains processus biogéochimiques des milieux aquatiques. Les rectangles représentent les différents compartiments pouvant contenir le contaminant organique hydrophobe (COH) et les flèches illustrent les processus physiques, chimiques et biologiques responsables du transfert de ce COH entre les différentes matrices (adapté de Turner et Millward, 2002)..... 13
- Figure 1.3 : La « cage de solvation » responsable du regroupement des molécules hydrophobes (a et b) et l'interaction hydrophobe (A et B) impliquée dans la sorption des contaminants organiques hydrophobes sur la matière organique particulaire (MOP) (Adapté de Raschke et al., 2001; Teng, 1979)..... 25
- Figure 2.1 : 2-*exo*,3-*endo*,5-*exo*,8,9,10,10-Heptachlorobornane (B7-1450). 49
- Figure 2.2 : Loss of B7-1450 as a function of the loss of PCB-55 during the evaporation of the solvent to reduce the volume of the extract from aqueous phase. 59
- Figure 2.3 : Quantity of B7-1450 adsorbed on glass walls (L_G) as a function of the quantity of B7-1450 measured in the aqueous phase (Q_A). L_G was corrected for the evaporation loss. 62
- Figure 2.4 : Sorption kinetics of B7-1450 onto marine sediment corrected for glassware (L_G) and evaporation (L_E) losses. 67

Figure 3.1: Changes of dependent distribution coefficients of sorption ($K_d^S(t)$) and desorption ($K_d^D(t)$) of the B7-1450 with time.	90
Figure 3.2 : Changes in the time dependent hysteresis index (AHI (t)) of the B7-1450 on GSL sediment.	93
Figure 3.3 : Isotherms of sorption and desorption fitted to the Freundlich model for different medium conditions. The isotherm (IST) conditions are 20°C and 1 psu for the IST _{20;1} ; 20°C and 30 psu for IST _{20;30} and 2°C and 30 psu for IST _{2;30}	99
Figure 3.4 : Effect of B7-1450 (A) initial concentration (C _i) in solution on the sorption coefficients, K_d^S , and (B) sorbed concentrations on sediment (q ^s) on desorption coefficients, K_d^D under different conditions of temperature and salinity. The conditions are 20°C and 1 psu for the IST _{20;1} ; 20°C and 30 psu for IST _{20;30} and 2°C and 30 psu for IST _{2;30}	107
Figure 4.1 : 2- <i>endo</i> ,3- <i>exo</i> ,5- <i>endo</i> ,6- <i>exo</i> ,8,8,10,10-octachlorobornane or B8-1413 (left) and 2- <i>endo</i> ,3- <i>exo</i> ,5- <i>endo</i> ,6- <i>exo</i> ,8,8,9,10,10-nonachlorobornane or B9-1679 (right).	116
Figure 4.2 : Loss of B8-1413 (A) or B9-1679 (B) as a function of the loss of PCB-55 during the evaporation of the solvent to reduce the volume of the extract from aqueous phase.	123
Figure 4.3 : Quantity of B8-1413 ($L_{G \text{ B8-1413}}$) and B9-1679 ($L_{G \text{ B9-1619}}$) adsorbed on glass walls as a function of the amount of B8-1413 or B9-1679 measured in the aqueous phase (Q _A). $L_{G \text{ B8-1413}}$ and $L_{G \text{ B9-1619}}$ were corrected for the evaporation loss.	126
Figure 4.4: Sorption kinetics of the B8-1413 and B9-1679 on the GSL sediment.	130

Figure 4.5 : Sorption (filled symbols) and desorption (open symbols) isotherms of B8-1413 and B8-1679 fitted to the Freundlich model.....	132
---	-----

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Quelques propriétés physico-chimiques du toxaphène et des BPCs.	8
Tableau 1.2 : Les chlorobornanes observés dans les matrices environnementales (Vetter et Oehme, 2000; Gewurtz et al., 2007).	17
Tableau 5.1 : Paramètres de sorption et de désorption du B7-1450, B8-1413 et B9-1679 obtenus avec le modèle de Freundlich.	154
Tableau 5.2 : Comparaisons des observations environnementales et des résultats obtenus dans cette étude pour les congénères B7-1450, B8-1413 et B9-1679.	157
Table 2.1 : Recovery of B7-1450 added (Q_T) to a reactor without sediment (R) and with sediment (R_S).	64
Table 2.2 : Percentage of B7-1450 sorbed onto sediment as a function of the sediment to solution ratio.	65
Table 2.3 : K_d and K_{oc} values for B7-1450.	69
Table 3.1 : Selected properties of the Gulf of St-Lawrence sediment.	79
Table 3.2 : Freundlich, linear and Langmuir sorption/desorption isotherm parameters at different temperatures and salinities as well as the Hysteresis index (HI) of the B7-1450 on GSL sediment.	95
Table 3.3 : Dissolved organic carbon (DOC) in the sorption reactor at low and high salinity conditions.	103
Table 4.1 : Recoveries of B8-1413 and B9-1679 added (Q_T) to reactors without sediment (R).	128

Table 4.2 : Freundlich and linear sorption/desorption isotherms parameters as well as the Hysteresis index (HI) of B8-1413 and B9-1679 congeners on the GSL sediment.	134
Table 4.3 : Sorption/desorption coefficients of B7-1450, B8-1413 and B9-1679 in different solutes systems.....	140

LISTE DES ACRONYMES

Acronyme	Signification
AF	acides fulviques
AH	acides humiques
AHI(t)	time-dependent apparent hysteresis index
b	Langmuir constant related to the affinity of the sorbate for the solid (sorbent).
CHBs	chlorobornanes
COHs	composés organiques hydrophobes
C_i	Initial concentration of the toxaphene congener in the aqueous phase
$C(t)$	time dependent aqueous phase sorbate concentrations
EMSL	écosystème marin du Saint-Laurent
GSL	golfe du Saint-Laurent
H	constante d'Henry
HI	hysteresis index
HOCs	hydrophobic organic compounds
C_A	concentration of B7-1450 (ng ml^{-1}) in solution at equilibrium
C_e	sorbate concentration in the aqueous phase at equilibrium
C_s	concentration of B7-1450 (ng g^{-1}) sorbed onto sediment at equilibrium
DMR	distributed reactivity model
f_{oc}	organic carbon fraction in the sediment

K_d	sediment/solution distribution coefficient
$K_d^{S,D}$	distribution coefficient for sorption or desorption process
$K_d^{S,D}(t)$	time-dependent linear distribution coefficient for sorption or desorption
$K_F^{S,D}$	Freundlich capacity for sorption or desorption
K_{oc}	organic carbon-normalised distribution coefficient
$K_{oc}^{S,D}$	organic carbon-normalised coefficient for sorption or desorption process
K_{ow}	coefficient de partition octanol-eau
L_E	fraction of B7-1450 lost during the evaporation of extract from aqueous phase
$L_{E\ B9-1679}$	fraction of B9-1679 lost during the evaporation of extract from aqueous phase
$L_{E\ PCB-55}$	fraction of PCB-55 lost during the evaporation treatment
L_{ES}	fraction of B7-1450 lost during the evaporation of extract from sediment
L_G	quantity of B7-1450 (ng) lost by adsorption onto glass walls and reactor cap
$L_{G\ B8-1413}$	quantity of B8-1413 (ng) lost by adsorption onto glass walls and reactor cap
$L_{G\ B9-1679}$	quantity of B9-1679 (ng) lost by adsorption onto glass walls and reactor cap
M	weight of the solid phase (g)
MM	matière minérale

MP	matière particulaire
MPS	matière particulaire en suspension
MO	matière organique
MOD	matière organique dissoute
MOP	matière organique particulaire
N	number of millilitres of the extracted aqueous phase
n	sites energy heterogeneity index
PDR	time dependence phase distribution relationships model
POPs	persistent organic pollutants
Q_A	quantity of B7-1450, B8-1413 or B9-1679 (ng) in aqueous phase
q_e	sorbate concentration on the sediment at equilibrium
q^s	Amount of toxaphene congener sorbed on the sediment
Q_{ES}	quantity of B7-1450 (ng) extracted from sediment
Q_M	quantity of B7-1450 (ng) extracted from aqueous phase without correction for losses
Q_L	adsorption capacity of the sediment in Langmuir model
Q_{MS}	quantity of B7-1450 (ng) extracted from the sediment without correction for losses
Q_S	quantity of B7-1450 (ng) sorbed onto the sediment
Q_T	quantity of B7-1450 (ng) added in the reactor
$q(t)$	time dependent solid-phase concentration

q_i^D	solid-phase concentration of the sorbate obtained from the desorption PDRs
q_i^S	solid-phase concentration of the sorbate obtained from the sorption PDRs
R	percent of B7-1450 mass recovered from the reactor without sediment
R_s	percent of B7-1450 mass recovered from the reactor with sediment
SH	substances humiques
V	volume of the aqueous phases (ml)

CHAPITRE 1

INTRODUCTION GÉNÉRALE

De nombreux écosystèmes aquatiques sont souillés par divers contaminants organiques hydrophobes (COHs) ayant des effets néfastes sur la flore et la faune. Parmi ces COHs, on trouve des polluants organiques persistants (POPs), comme le toxaphène, qui sont classés d'intérêt prioritaire (PNUE, 2001). Le toxaphène est formé de plusieurs composés ou congénères. Le toxaphène est volatil, nocif pour la santé humaine, persistant dans les écosystèmes naturels et susceptible de s'accumuler dans les matrices biotiques et abiotiques (Vetter et Oehme, 2000; PNUE, 2001). Le toxaphène accumulé dans les sols fortement contaminés se volatilise et se redistribue dans le reste de l'environnement par transport atmosphérique (Li et al., 2001). Ainsi, des teneurs relativement importantes de toxaphène ont été mesurées dans les différents compartiments de l'environnement dont l'atmosphère, les sols, l'eau, les sédiments, les végétaux, les poissons et les mammifères marins de régions parfois très éloignées (Arctique canadien et l'Antarctique) du lieu d'utilisation du toxaphène (Vetter et Oehme, 2000; Carvalho et al., 2003; McDonald et Hites, 2003; Weber et Goerke, 2003; Muir et al., 2006).

Les interactions entre le toxaphène et la matière particulaire (MP) comme les sols, les sédiments, la matière particulaire en suspension (MPS) sont mal connues. Pourtant, la MPS peut jouer un rôle important dans le devenir des COHs, comme le toxaphène, dans l'environnement aquatique (Chiou, 2002; Turner et Millward, 2002). La sorption et la désorption du toxaphène sur la MPS pourraient être déterminantes dans la réactivité, la disponibilité, la mobilité et la

distribution de ce pesticide en milieu aquatique comme il a été rapporté pour d'autres COHs (Ju et Young, 2005; Müller et al., 2007). Les travaux de recherche présentés dans ce document visent à étudier les comportements de sorption et de désorption de trois composés du toxaphène sur du sédiment marin utilisé comme MPS.

Dans cette introduction, nous allons d'abord présenter le toxaphène, un pesticide complexe et peu connu (Oehme, 2000). Nous décrirons ensuite la dispersion de ce pesticide et particulièrement de quelques-uns de ses congénères persistants dans les milieux aquatiques. Cette présentation permettra de cibler les congénères susceptibles d'être des composés modèles du comportement du toxaphène dans l'environnement marin. Cela mettra en relief des lacunes dans notre compréhension des mécanismes de distribution du toxaphène dans ce milieu. Cette mise au point permettra de présenter la MPS qui est déterminante dans la distribution du toxaphène en milieu aquatique et de décrire ses interactions avec les COHs. Nous allons ensuite introduire les principes et les outils de mesure des processus de sorption/désorption régissant la séquestration du toxaphène sur la MPS et sa disponibilité. Finalement, une bonne détermination des paramètres de sorption/désorption du toxaphène sur la MPS nécessite la validation d'un protocole d'étude et d'analyse. De ce fait, nous allons résumer les étapes ayant conduit à l'étude de la sorption et de la désorption des congénères ciblés, les B7-1450, B8-1413 et B9-1679, sur la MPS.

1.1 Le toxaphène, un pesticide complexe

1.1.1 L'utilisation du toxaphène

Le toxaphène a été introduit pour la première fois aux États-Unis en 1945 sous divers noms : Fribal, Huilex, Melipax, Toxons 63 (Vetter et Oehme, 2000). Il a été principalement utilisé contre les insectes nuisibles aux cultures de coton aux États-Unis (Li et al., 2001). Le toxaphène a aussi été utilisé pour la destruction de stocks de poissons de certains lacs du Canada et des États-Unis (Rice et Evans, 1984). En 1990, la quantité de ce POP utilisée dans le monde a été estimée à $1,33 \times 10^6$ tonnes (Vetter et Oehme, 2000). Cette quantité est similaire à celle évaluée pour les biphénylpolychlorés (BPC) (Oehme, 2000). L'utilisation du toxaphène a été restreinte en Amérique du Nord au début des années 80 et interdite dans la plupart des pays industrialisés en 1990 (Voldner et Li, 1993; Vetter et Oehme, 2000).

1.1.2 Le toxaphène technique et environnemental

Le toxaphène « technique » peut être obtenu par photochlorination du camphène. Les principales classes de composés polychlorés qui forment le toxaphène technique sont les chlorobornanes (CHBs), les chlorobornènes, les chlorodihydro-camphènes et les chlorocamphènes (Vetter et Oehme, 2000) comme l'illustre la Figure 1.1. Les CHBs sont majoritaires dans le toxaphène technique (Vetter, 1993). Le nombre d'isomères et d'énantiomères possible de CHBs est théoriquement de plus de 60 000 composés ou congénères (Vetter et Oehme, 2000). Cependant, les techniques chromatographiques de pointe n'ont permis de séparer

que 1010 congénères à partir du toxaphène technique (Korytar et al., 2003). L'importance de l'écart entre le nombre des composés théoriques et le nombre de congénères séparés illustre les difficultés liées à l'analyse du toxaphène technique (Vetter et Oehme, 2000).

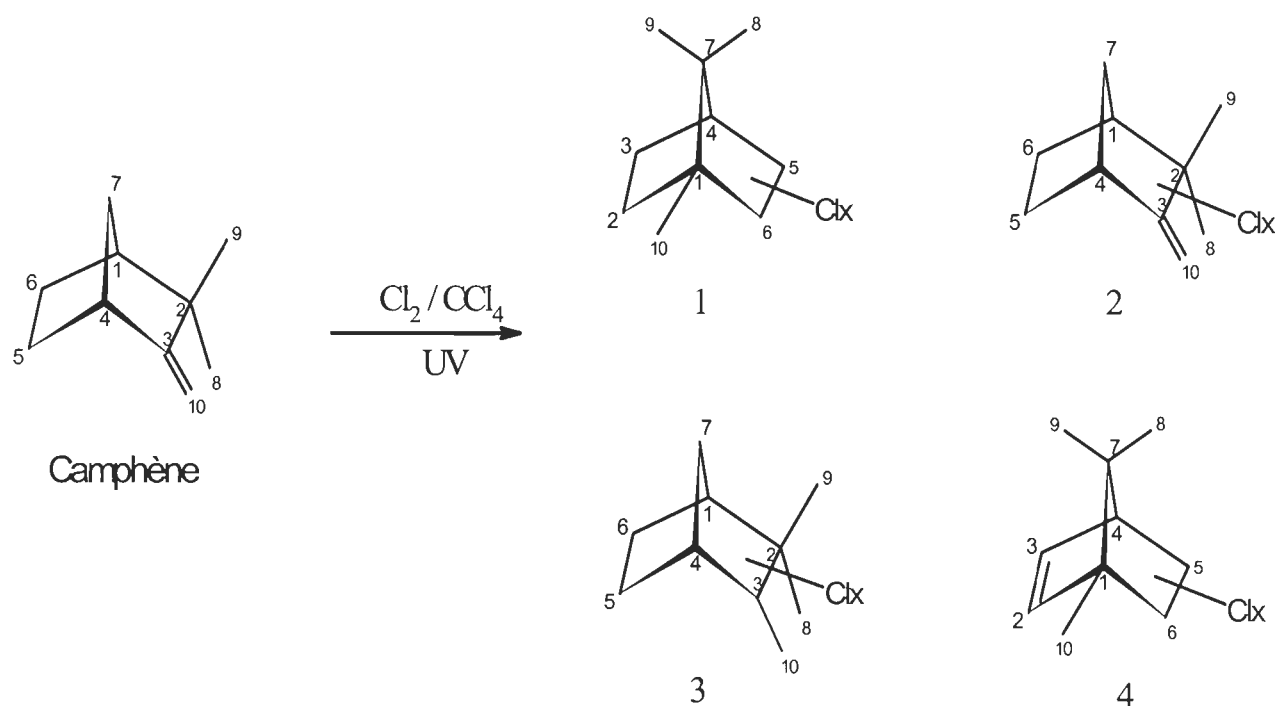


Figure 1.1 : Synthèse du toxaphène à partir du camphène et principales familles de composés formés : (1) chlorobornanes, (2) chlorocamphènes, (3) chlorodihydro-camphènes, (4) chlorobornènes (adapté de Vetter et Oehme, 2000). Les chiffres réfèrent à la numérotation des carbones utilisés dans la nomenclature officielle.

Le toxaphène retrouvé dans l'environnement ou « toxaphène environnemental » est caractérisé par un spectre de congénères beaucoup moins complexe que le produit technique (Vetter et Oehme, 2000). En effet, les congénères du toxaphène peuvent subir des dégradations dans l'air, l'eau, les matrices biologiques et les sédiments (LaMP, 2000; Vetter et Luckas, 2000; Vetter et Oehme, 2000; Lacayor et al., 2004). Les altérations photochimiques, les activités bactériennes et les transformations métaboliques sont responsables de ces dégradations. Ainsi, seulement quelques dizaines de congénères du toxaphène sont observés dans l'environnement (LaMP, 2000; Vetter et Oehme, 2000).

Il existe trois nomenclatures généralement utilisées pour identifier les différents congénères du toxaphène. Il s'agit de la nomenclature officielle, celle de Parlar et celle d'Andrews-Vetter (Burhenne et al., 1993; Andrews et Vetter, 1995). Les nominations de Parlar et d'Andrews-Vetter sont les plus couramment employées pour identifier les congénères (Burhenne et al., 1993). La nomenclature d'Andrews-Vetter, de type By-z, est plus exhaustive et permet de connaître le nombre d'atomes de chlore (y) présent dans les congénères (Andrews et Vetter, 1995). Dans ce document, nous utiliserons la nomination d'Andrews-Vetter pour identifier les congénères du toxaphène.

1.1.3 Les propriétés physico-chimiques du toxaphène

La connaissance de certaines caractéristiques physico-chimiques du toxaphène permet de comprendre son comportement environnemental. Le mélange de toxaphène technique possède une masse moléculaire moyenne de 418 g mol^{-1} et un point de fusion compris entre 65 et 90°C (Pollock et Kilgore, 1978). Les atomes de chlore constituent une proportion importante (67 à 69%) de sa masse molaire (Saleh, 1991). Le Tableau 1.1 montre également quelques propriétés physico-chimiques disponibles pour le toxaphène technique et pour deux congénères spécifiques, le B8-1413 et le B9-1679. Ces données peuvent être comparées à celles disponibles pour les BPCs puisque ces composés sont aussi des COHs chlorés.

Une propriété bien connue du toxaphène est sa propriété à s'évaporer vers l'atmosphère. La pression de vapeur (P) du toxaphène est évaluée entre $0,53 \times 10^{-3}$ et $1,60 \times 10^{-3}$ Pa à 25°C (Mackay et al., 1997). Le toxaphène est relativement volatil comparativement au α -hexachlorocyclohexane considéré comme un POP très volatil avec une pression de vapeur de 4×10^{-3} Pa à 25°C (Mackay et al., 1997). La constante de la loi d'Henry (H), définie comme le rapport entre la pression partielle (P) du composé dans l'air et sa solubilité dans l'eau (C_w), illustre la volatilité d'un composé chimique en tenant compte de sa solubilité. Cette constante est évaluée à $0,06 \times 10^{-4} \text{ atm m}^3/\text{mol}$ à 20°C pour le toxaphène technique (Murphy et al., 1987) et elle augmente avec la température. Par exemple, une augmentation de 30°C de la température, entre 10°C et 40°C, multiplie la constante H du toxaphène par un facteur 15 (Jantunen et Bidleman, 2000). Ces propriétés indiquent que le toxaphène peut se volatiliser dans

Tableau 1.1 : Quelques propriétés physico-chimiques du toxaphène et des BPCs.

Composé	Constante d'Henry (atm m ³ /mol) à 20°C	Pression de vapeur (mPa) à 25°C	log K _{ow} ^d	Solubilité dans l'eau (mg/L) à 20°C
Toxaphène technique	$0,06 \times 10^{-4}$ ^a	0,53 – 1,60 ^b	4,80 – 6,60 ^d	0,40 - 3 ^b
B7-1450		-	-	- ^f
B8-1413		2,82 ^c	5,52 ^d	- ^f
B9-1679		0,87 ^c	5,84 ^d	- ^f
BPCs	$1,9 \times 10^{-4}$ ^a	0,17 – 0,28 ^c	4,50 – 7,90 ^e	0,04 ^a

^a Murphy et al. (1987); ^b Mackay et al. (1997); ^c Bidleman et al. (2003); ^d Fisk et al. (1999); ^e Hansen et al.(1999);.

^fDonnées de solubilité non disponibles pour les congénères de toxaphène. Les propriétés physico-chimiques du B7-1450 ne sont pas disponibles.

les régions chaudes et peut être déposé dans les régions plus froides.

Le toxaphène est également hydrophobe. L'hydrophobicité se définit dans le comportement d'un composé organique à éviter l'eau et à montrer une affinité pour la matière organique (MO) du milieu ou les phases lipidiques (Jones et de Voogt, 1999). Dans les milieux aquatiques, les COHs tendent à s'associer à la MPS (Warren et al., 2003) ou encore aux matrices lipidiques des organismes comme les graisses (Oehme et al., 2000). Ce phénomène s'explique par l'hydrophobicité des COHs qui est fortement corrélée au coefficient de partition octanol-eau (K_{ow}). Ce coefficient correspond au ratio d'équilibre entre la quantité du contaminant dans la phase *n*-octanol et dans la phase aqueuse au sein d'un système biphasique octanol-eau (Karickhoff, 1979; Grathwohl, 1990). Les valeurs de $\log K_{ow}$ observées pour le toxaphène technique et les congénères B8-1413 et B9-1679 sont comprises entre 4,8 – 6,6 (Tableau 1.1). Ces valeurs indiquent un fort caractère hydrophobe (Fisk et al., 1999; Oehme et al., 2000) et elles sont proches de celles observées (4,5-7,9) pour les congénères des BPCs (Schwarzenbach, 1993; Hansen et al., 1999). À notre connaissance, la valeur de K_{ow} du congénère B7-1450 n'est pas disponible, cependant des valeurs de $\log K_{ow}$ comprises entre 5,2 à 5,5 ont été déterminées pour d'autres heptachlorobornanes (B7-499 et B7-515) (Fisk et al., 1999).

Les teneurs en congénères du toxaphène dissous dans l'eau sont faibles ou sous le seuil de détection des méthodes d'analyses (Muir et al., 2006). Des teneurs faibles (0,5 à 8,6 pg/L) des congénères B8-1413 et du B9-1679 du toxaphène ont été rapportées dans les eaux du système des Grands Lacs (Muir et al., 2006). Ces résultats peuvent s'expliquer, en partie, par le caractère hydrophobe du toxaphène. D'autres mécanismes, comme une volatilisation du toxaphène à

l'interface eau-atmosphère, une association du toxaphène à la MO du milieu et une éventuelle dégradation du toxaphène dans la colonne d'eau, pourraient contribuer aux faibles concentrations observées dans l'eau (LacayoR et al., 2004; Muir et al., 2006). Cependant, l'association du toxaphène avec la MO de la MP est un mécanisme important dans le processus d'enlèvement de ce pesticide dans la colonne d'eau comme cela a été décrit pour d'autres COHs (Turner and Millward, 2002).

1.1.4 Toxicité, persistance et bioaccumulation du toxaphène

La toxicité du toxaphène est considérée extrême pour les poissons et intermédiaire pour l'homme. La dose létale (LD_{50}), qui est la dose administrée à un organisme à laquelle on observe une mortalité de la moitié des individus testés, varie de 2,5 à 20 mg/kg pour les poissons et 29 à 100 mg/kg pour l'homme (Pollock et Kilgore, 1978; Saleh, 1991). Cette dose fait du toxaphène technique un des pesticides organochlorés les plus toxiques pour l'homme (Pollock et Kilgore, 1978).

La persistance environnementale d'une substance est reliée à sa capacité à résister aux processus de dégradation biogéochimique. Une substance est dite persistante, lorsque son temps de demi-vie dépasse deux jours dans l'atmosphère, six mois dans les eaux et un an dans les sédiments (Webster, 1998). Ainsi, le toxaphène peut être considéré comme persistant puisqu'il possède un temps de demi-vie de 5 à 10 jours dans l'atmosphère, supérieur à 6 mois dans l'eau et de 5 à 14 ans dans les sédiments et les sols (Pollock et Kilgore, 1978; Saleh 1991; Mackay et al., 1997).

Le processus d'enrichissement d'un contaminant dans les organismes aquatiques peut s'effectuer par l'ingestion de la nourriture, à partir de l'eau ambiante ou par la respiration de l'air (mammifères marins) (Kelly et al., 2007). L'accumulation totale est connue sous le nom de bioaccumulation (Mackay et Fraser, 2000). Les contaminants hydrophobes ayant des valeurs de $\log K_{ow}$ comprises entre 5 et 8, comme le toxaphène (Tableau 1.1), sont considérés bioaccumulables (Fisk et al., 1998).

1.2 La problématique environnementale

Le toxaphène est principalement introduit dans les milieux aquatiques par le processus de déposition atmosphérique (Coham et Bidleman, 1991). Les sites d'émission sont surtout les sites d'épandage et les sites de production. Une fois introduit dans les systèmes aquatiques, les congénères du toxaphène se distribuent dans les différentes matrices (biote, sédiment, eau) du milieu (Muir et al., 2006). La dispersion de ces composés dans le système résulte des processus d'interactions des congénères avec la MPS, des transformations biogéochimiques (ex. dégradation abiotique dans les sédiments, biodégradation) et de la bioaccumulation dans les matrices biologiques (Swackhamer et al., 1998; Miskimmin et al., 2000; Ruppe et al., 2003). Les interactions du toxaphène avec la MPS seraient des processus importants à considérer pour la dispersion de ce pesticide dans les différents compartiments des milieux aquatiques (Raff et Hites, 2004). En effet, la MPS peut redistribuer le toxaphène au sein du système en fonction du processus de sorption/désorption, de l'hydrodynamisme du milieu (résuspension) et des interactions avec les organismes (poissons, baleines, etc) pouvant se nourrir de la MO contenue

dans la MPS comme l'illustre la Figure 1.2 (Turner and Millward, 2002; Catalan et Ventura, 2004). De ce fait, les caractéristiques de la MPS sont importantes pour comprendre les interactions avec les COHs (Luthy et al., 1997) comme les congénères du toxaphène.

1.2.1 Les sources et le transport atmosphérique

Les sols contaminés par le toxaphène technique constituent des sources d'émission du toxaphène vers l'atmosphère. Dans le sud des Etats-Unis, où la culture du coton était dominante, les sols montrent des émissions de toxaphène vers l'atmosphère (Cousins et al., 1998; Bidleman et Leone, 2004). Le transport atmosphérique est responsable de la redistribution du toxaphène pour le reste de l'environnement au niveau local et mondial (Bidleman, 1995; Bidleman et Leone, 2004). Par exemple, ce processus est responsable de l'apport continu de toxaphène, provenant des sols contaminés du sud des États-Unis, pour le nord de ce même pays (Jantunen et al., 2000). Ce phénomène serait, en majorité, à l'origine de la contamination de l'environnement canadien comme la région des Grands Lacs (Bidleman et al., 1998; Muir et al., 2006).

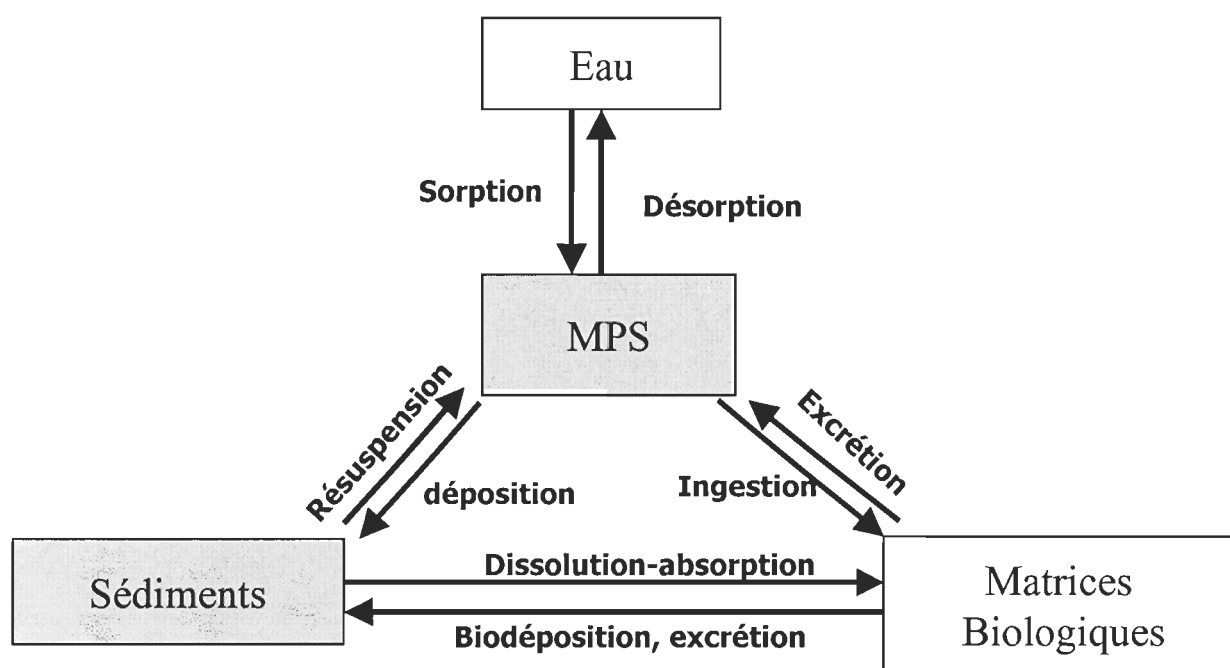


Figure 1.2: Représentation schématique du rôle de la matière particulaire en suspension (MPS) dans certains processus biogéochimiques des milieux aquatiques. Les rectangles représentent les différents compartiments pouvant contenir le contaminant organique hydrophobe (COH) et les flèches illustrent les processus physiques, chimiques et biologiques responsables du transfert de ce COH entre les différentes matrices (adapté de Turner et Millward, 2002).

La déposition atmosphérique est responsable de l'introduction du toxaphène dans les systèmes aquatiques des régions éloignées de toutes sources potentielles comme l'Arctique canadien et l'Antarctique (Coham et Bidleman, 1991; Bidleman et al., 1995). Le toxaphène est introduit dans le milieu par déposition des particules en suspension dans l'air ou par l'intermédiaire des précipitations (Muir et al., 2006).

1.2.2 La distribution dans les milieux aquatiques

1.2.2.1 La présence du toxaphène

La littérature rapporte l'ubiquité du toxaphène dans les systèmes aquatiques y compris dans le système du Saint-Laurent (Gagné et al., 2002; Muir et al., 1996; Gouteux et al., 2003). Le toxaphène a été observé dans les matrices biologiques et dans les matrices sédimentaires (Føreid et al., 2000; Raff et Hites, 2004). Par exemple, des teneurs de CHBs variant entre 5 et 733 ng/g de poids humide ont été mesurées chez des phoques provenant des eaux de l'hémisphère nord (Europe) et de l'hémisphère sud (Antarctique) (Vetter et al., 2001). De plus, les teneurs en toxaphène des lacs de l'ouest du Canada, loin des sources de toxaphène, sont de 0,5 ng/g dans les sédiments et varient entre 2 à 73 ng/g de poids humide chez les poissons. Ces données illustrent la persistance du toxaphène dans les matrices biologiques et sédimentaires des milieux aquatiques.

Dans l'écosystème marin du Saint-Laurent (EMSL), des études sur des bélugas ont rapporté des concentrations de six CHBs comprises entre 15 et 30 ng/g de lipides alors que les teneurs de quarante-deux BPCs chez les mêmes mammifères variaient de 35 à 55 ng/g de lipide (Gouteux et al., 2003; Lebeuf et al., 2007). De même, des teneurs assez élevées (49-680 ng/g de lipide) de six CHBs ont été observées chez des phoques de l'EMSL et du golfe du Saint-Laurent (GSL) (Gouteux et al., 2005). Les teneurs observées dans des sédiments de l'EMSL sont inférieures à la limite de détection (5 pg/g de poids sec) (Lebeuf, communication personnelle).

1.2.2.2 Les congénères majoritaires

Le signal du toxaphène environnemental est beaucoup plus simple comparativement à celui du toxaphène technique. Quelques congénères sont habituellement rapportés dans l'environnement (Tableau 1.2) (Vetter et Oehme, 2000; Gewurtz et al., 2007). De plus, une répartition particulière des congénères majoritaires est observée dans les milieux aquatiques (Vetter et Oehme, 2000). Par exemple, les congénères majoritairement détectés dans les sédiments ne sont pas observés, ou que très faiblement, dans les matrices biologiques et réciproquement (Fingerling, 1998; Muir et al. 2006).

Dans les sédiments, une dégradation sélective du toxaphène en milieu anaérobie a été observée (Buser et al., 2000; LacayoR, 2004). Cependant, les résultats obtenus en laboratoire diffèrent de ceux observés dans l'environnement. Une dégradation importante du toxaphène dans les sédiments a été rapportée en milieu contrôlé (LacayoR et al., 2004) alors qu'elle est très faible dans les sédiments des Grands Lacs (Muir et al., 2006). Le mécanisme de dégradation se

manifesterait par une déchlorination des congénères riches en atomes de chlore par des bactéries chloro-réductrices (Khalifa et al., 1976; Buser et al. 2000). La vitesse de déchlorination diminue des décachlorobornanes aux hexachlorobornanes et conduit à des CHBs de degré de chloration moins important.

Ainsi, les hexachlorobornanes et les heptachlorobornanes sont majoritairement observés dans les sédiments (Muir et al., 2006). Les heptachlorobornanes contribuent pour 25 à 55% des congénères du toxaphène observés dans les sédiments (Braekevelt et al., 2001; Stern et al., 2005). Le congénère B7-1001 est un heptachlorobornane majoritairement observé dans les sédiments (Tableau 1.2). Le B7-1450 est également rapporté dans les sédiments, mais à des teneurs moins importantes que celles du B7-1001 (Braekevelt et al., 2001; Marvin et al. 2002; Muir et al., 2006). Ainsi, nous pouvons nous demander si ces composés sont plus séquestrés que les autres CHBs sur les sédiments? Les congénères B7-1001 ou B7-1450 peuvent être utilisés comme congénères modèles dans l'étude des interactions de la MP avec les heptachlorobornanes.

L'octachlorobornane B8-1413 et le nonachlorobornane B9-1679 sont les congénères les plus abondants (Tableau 1.2) dans les tissus adipeux des mammifères marins (Weber et Goerke, 2003) alors qu'ils ne constituent qu'une faible proportion (~ 2-5%) des congénères du toxaphène technique (Vetter et al., 2005). Le B8-1413 et le B9-1679 peuvent constituer de 70 à 80% du total des congénères isolés chez les mammifères marins (Vetter et al., 2001, Gouteux et al., 2003). Cependant, ces congénères ne sont pas observés dans les sédiments (Vetter et Oheme, 2000). Le mécanisme de déchlorination serait responsable de l'absence des congénères B8-1413 et B9-1679 dans les sédiments (Muir et al., 2006) (Tableau 1.2).

Tableau 1.2 : Les chlorobornanes observés dans les matrices environnementales (Vetter et Oehme, 2000; Gewurtz et al., 2007).

Nombre de chlore	Nomination Andrews-Vetter	Nomination de Parlar	Sédiments	Poissons	Mammifères marins
6	B6-923		E		
7	B7-515	P32	F		
7	B7-1001		E		
7	B7-1450		M		
7	B7-1453			F	F
8	B8-786	P51			M
8	B8-809	P42b			M
8	B8-810	P49			M
8	B8-1412			M	M
8	B8-1413	P26		E	E
8	B8-1414	P40	F	F-M	F
8	B8-1945	P41	F	F-M	M
8	B8-2229	P44	M	M	M
9	B9-1025	P62		E	F
9	B9-715		F		
9	B9-1679	P50		E	E
9	B9-2206		F		

F = Faible; M = Moyen; E = Élevé.

Mais, ce mécanisme n'élucide pas la présence d'autres octachlorobornanes (B8-2229, B8-1414 et B8-1945) et nonachlorobornanes (B9-2206 et B9-715) dans les sédiments des systèmes aquatiques ayant reçus uniquement du toxaphène par la voie atmosphérique (Vetter et Oheme, 2000; Braekevelt et al., 2001; Rose, 2001; Muir et al., 2006). Ainsi, nous pouvons nous demander si les congénères B8-1413 et B9-1679, non détectés dans les sédiments, s'associent aux sédiments ou à la MPS. De plus, il est important d'explorer la disponibilité de ces deux congénères à partir de la MPS étant donné que cette MPS peut être déterminante dans le transfert du toxaphène aux matrices biologiques. De ce fait, les congénères B8-1413 et B9-1679 peuvent être utilisés comme molécules modèles pour aider à comprendre les interactions des octachlorobornanes et des nonachlorobornanes avec la MPS.

1.2.2.3 L'utilité de cette étude

Il existe des lacunes dans notre compréhension des mécanismes de dispersion du toxaphène dans l'environnement aquatique. Parmi ces lacunes, citons : 1) un manque de connaissances du transfert et de l'accumulation de certains congénères du toxaphène dans les organismes aquatiques et dans les sédiments; 2) un manque de données concernant les interactions du toxaphène avec la MPS présente dans les milieux aquatiques.

Il peut y avoir trois voies possibles de transfert des COHs, comme le toxaphène, aux mammifères (Lohman et al., 2004; Ventura et Catalan, 2004; Kelly et al., 2007). Une partie du toxaphène pourrait être transférée directement par contact cutané avec l'organisme. Une autre

partie peut être transférée via les particules ingérées (nourriture et/ou MPS). En effet, le toxaphène pourrait se lier à la MPS (Swackhamer et al., 1998) et être ingérée par les mammifères comme le montre la Figure 1.2 (Turner et Millward, 2002). Ce processus peut être responsable du transfert des congénères B8-1413 et B9-1679 aux organismes aquatiques. En effet, la voie de transfert par la nourriture est généralement admise comme la plus favorable dans le processus de transfert des organochlorés aux organismes marins (Hobson et al., 2002 ; Catalan et Vantura, 2004). Le mécanisme responsable de la bioaccumulation sélective des congères B8-1413 et B9-1679 dans les mammifères marins n'est pas bien connu. L'estimation de la bioaccumulation des COHs dans le biote nécessite une solide connaissance des interactions de ces COHs avec la MPS (Lohman et al., 2004). Toutefois, le transfert des COHs par les voies respiratoires serait significatif pour les mammifères marins (Kelly et al., 2007).

Comme le montre la Figure 1.2, la sorption et la désorption sont déterminantes dans l'association des COHs sur la MPS des milieux aquatiques (Müller et al., 2007). Ces interactions pourraient expliquer l'accumulation des heptachlorobornanes, comme le B7-1001 ou le B7-1450, dans les sédiments. En effet, la MPS peut être un vecteur de transfert de ces CHBs car elle peut sédimenter ou être remise en suspension dans la colonne d'eau comme l'indique la Figure 1.2. Par conséquent, les interactions du toxaphène avec la MPS peuvent affecter la disponibilité, la mobilité et la distribution de ce pesticide en milieu aquatique comme Ju et Young (2005) ont rapportés pour d'autres COHs. La connaissance des processus de sorption/désorption des congénères du toxaphène sur de la MPS permettrait de mieux comprendre la distribution de ces congénères dans l'environnement aquatique.

L'hypothèse d'une sorption élevée et d'une faible désorption d'un heptachlorobornane (B7-1450) suggérerait une forte affinité de ce composé pour la MPS et une séquestration (« piégeage ») dans la MPS. De tels résultats justifieraient les teneurs élevées des heptachlorobornanes dans les sédiments compte tenu des échanges possibles entre la MPS et les sédiments lors des processus de resuspension et de déposition (Figure 1.2). Dans le cas des congénères B8-1413 et B9-1679, l'étude de la sorption/désorption permettra de connaître si ces congénères s'associent à la MPS et si le B8-1413 et le B9-1679 sont séquestrés dans la MPS. Ces résultats permettraient de mieux appréhender le potentiel de la MPS comme facteur de transfert des congénères B8-1413 et B9-1679 aux matrices biologiques.

Par ailleurs, les interactions de sorption/désorption avec la MPS sont influencées par les conditions environnementales (salinité, température) comme il a été rapporté pour d'autres COHs (Zhao et al., 2003; Tremblay et al., 2005). Les effets de la salinité et de la température sur les interactions du toxaphène avec la MPS ne sont pas connus. Ainsi, l'étude de ces paramètres permettrait de mieux appréhender les comportements des congénères du toxaphène dans les milieux marins et estuariens en périodes estivale ou hivernale.

1.3 La matière particulaire en suspension

Dans ce travail, nous entendons par matière particulaire en suspension (MPS), les particules constituées de matériel biogénique, minéral ou anthropique pouvant être désignées également sous le nom de sédiments en suspension (Turner et Millward, 2002). Les différentes composantes de la MPS peuvent interagir avec les COHs, comme le toxaphène, dans les systèmes

aquatiques (Turner et Millward, 2002). Une entité solide susceptible d'interagir avec un contaminant dans les milieux environnementaux est nommée géosorbant (Warren et al., 2003).

1.3.1 Le géosorbant

Un géosorbant est constitué d'une matière minérale (MM) jouant le rôle de support à la matière organique particulaire (MOP) (Luthy et al., 1997). Le géosorbant est également caractérisé par la présence de pores de différentes dimensions (meso-/micropores) dans lesquels les COHs peuvent diffuser dans les liquides internes aux particules minérales ou dans la MOP (Luthy et al., 1997, Ran et al., 2003).

La MOP du géosorbant provient en grande partie de l'activité autotrophe (Reeburgh, 1995). Cette MO produite dans le milieu subit des altérations biologiques, physiques ou chimiques qui la dégradent et l'associent à la MM pour composer la MOP (Rashid, 1985; Buffle, 1990). La majeure partie de la MOP (60 à 80%) des milieux aquatiques est constituée des substances humiques (SH) (Hedges et Keil 1995). Les SH sont classées opérationnellement en trois fractions majeures en fonction de leurs solubilités à différents pH (Aiken et al., 1985). Il s'agit des acides fulviques (AF), des acides humiques (AH) et de l'humine. Les SH possèdent une grande variété de groupements fonctionnels chimiques ($-OCH_3$, $-COOH$, C_6H_6 , chaîne alkyle ...etc.) capables d'interagir avec les contaminants (Kohl et al., 1998). Les SH, composant la MOP, possèdent des caractéristiques différentes en fonction de leur origine et de leur degré de dégradation (Killops and Killops, 1993). En général, les AF contiennent plus de groupements carboxyliques que les

AH avec un ratio $(-\text{COOH})_{\text{AF}} / (-\text{COOH})_{\text{AH}}$ de $\sim 1,5$ (Ritchie et Perdue, 2003). De plus, le rapport H/C est généralement plus important chez les AF ($\sim 1,3$) comparativement aux AH (0,8). Le rapport O/C suit la même tendance pour les AF ($\sim 0,8$) et les AH ($\sim 0,5$) (Killops and Killops, 1993). Ceci suggère un caractère plus aromatique et plus hydrophobe des AH comparativement aux AF. L'interaction des COHs, comme le toxaphène, est plus importante avec du matériel (SH) plus hydrophobe (Gustafsson et al., 1997; Gunasekara et al., 2003).

Par ailleurs, les SH dissoutes, constituant la MO dissoute (MOD), peuvent précipiter lorsque la salinité du milieu augmente (Zhao et al., 2003). Ce processus d'enlèvement des SH de la phase aqueuse peut conduire à une contribution des SH dissoutes à la MOP de la MPS ou du sédiment marin (Zhao et al., 2003). Les SH représentent entre 50 et 80% de la matière organique dissoute (MOD) dans les eaux de rivières (Pettersson et al., 1997) mais en milieu saumâtre, leurs proportions peut être de 15 à 20% seulement (Benner, 1998; Tremblay et Gagné, communication personnelle).

La MOP du géosorbant existerait sous deux formes. Un état amorphe (rubbery) et un état condensé (glassy) (Akim, 1978). L'état amorphe serait constitué de structures chimiques présentant de faibles forces de cohésion comme celles de van der Waals qui existent entre des chaînes alkyles. Des interactions de plus fortes énergies dominent l'état condensé (dense) en rendant la structure plus rigide (Xing et Pignatello, 1997; Gunasekara et al., 2003). Enfin, la MOP peut aussi posséder des cavités (pores) dans lesquelles les COHs peuvent être séquestrés ou

piégés (Pignatello, 1998). Ces structures peuvent jouer un rôle important dans le transport et la disponibilité des COHs dans les milieux aquatiques (Huang et al., 1998).

La MM est composée de silt, de variétés d'argile (illite, kaolinite, montmorillonite et chlorite), de carbonates biogéniques et des oxydes ou hydroxydes de métaux (Libes, 1992, Thurman, 1986). La taille des pores varie avec la nature de la MM mais conventionnellement, on distingue les micropores, les mésopores et les macropores avec des diamètres respectifs de moins de 2 nm, de 2 à 50 nm et supérieure à 50 nm (Lu et Zheng, 2001). Plusieurs études suggèrent que les COHs interagissent faiblement avec la MM comparativement à la MOP (Huang et al., 2003; Warren et al., 2003). La quantité et la qualité de MOP joue un rôle important dans l'incorporation des COHs dans le géosorbant (Luthy et al., 1997). Cependant, la capacité d'interaction de la MM avec les COHs est souvent sous-estimée (Ran et al., 2003). Les COHs s'associent à des sites de faibles énergies présents sur la surface de la MM mais ils peuvent aussi se dissocier aisément de cette entité (Ran et al., 2003).

1.3.2 Les interactions avec le toxaphène

Aucune étude ne décrit les interactions entre le toxaphène et la MPS. Les études disponibles se limitent généralement à mesurer et rapporter les teneurs de toxaphène contenues dans la MPS (Miskimmin et al., 1995; Swackhamer et al., 1998). L'étude de Raff et Hites (2004) est une de rares à rapporter le rôle de la MPS dans la redistribution du toxaphène en milieu aquatique. Cette étude a estimé à 1000 kg la masse de toxaphène exportée par la MPS du

Mississippi depuis des terres arables jusqu'au golfe du Mexique en 2002. Ces données illustrent l'importance des interactions toxaphène-MPS dans la distribution de ce pesticide.

L'interaction hydrophobe est un mécanisme responsable de l'association des COHs avec la MOP de la MPS (Warren et al., 2003). Il s'agit des interactions physiques entre les moments dipolaires des molécules du COH et du géosorbant (Delle Site, 2001). Ces forces d'interactions, généralement faibles, sont souvent amplifiées, dans le cas des COHs, par des forces de répulsion attribuées à l'eau dans laquelle les COHs sont dissous (Delle Site, 2001). Les comportements des molécules hydrophobes dans l'eau permettent de mieux comprendre l'interaction hydrophobe (Raschke et al., 2001). Lorsque des molécules hydrophobes sont introduites dans l'eau, les molécules d'eau forment d'abord des « cages de solvation » autour de chacune d'elles (Figure 1.3-a). Ensuite, les molécules d'eau ont tendance à se réorganiser pour former une « cage de solvation » plus importante pour regrouper les molécules hydrophobes (Raschke et al., 2001) (Figure 1.3-b). Le réarrangement de molécules d'eau s'effectue de telle façon à minimiser l'énergie (entropie) à l'intérieur de la « cage de solvation » par rapport

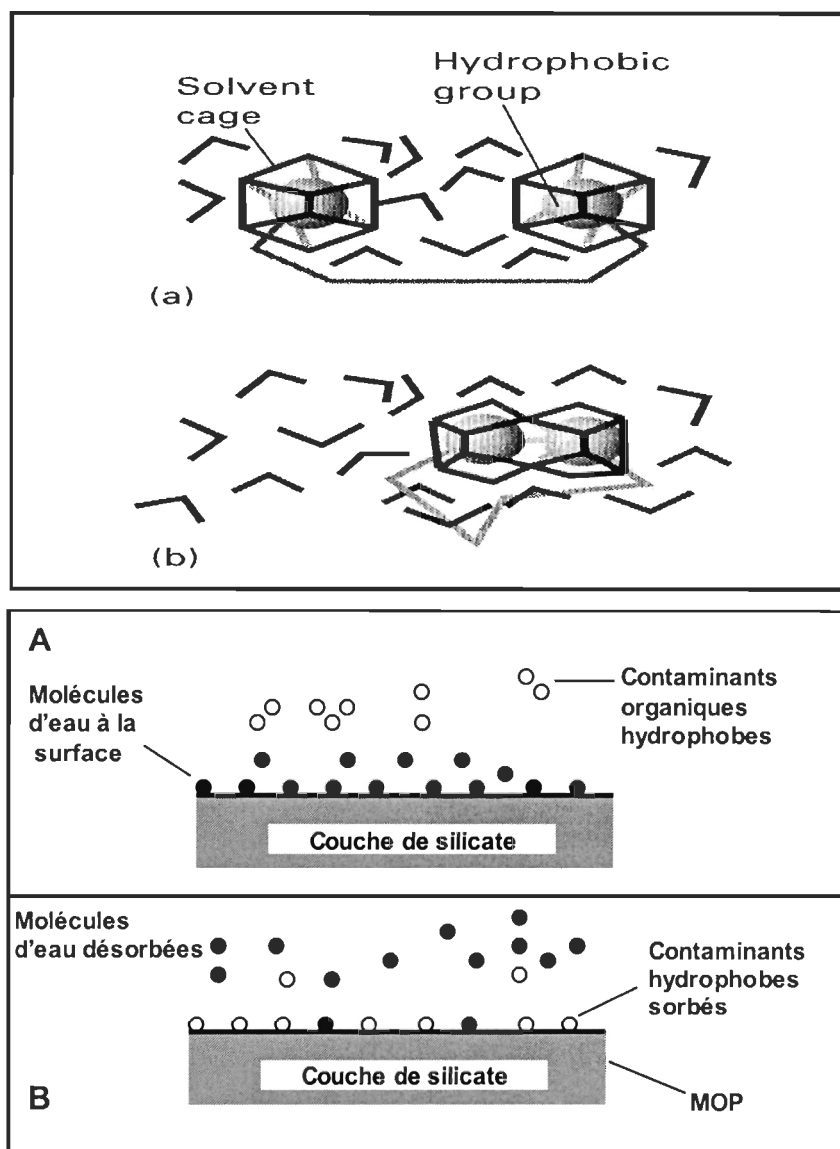


Figure 1.3 : La « cage de solvation » responsable du regroupement des molécules hydrophobes (a et b) et l'interaction hydrophobe (A et B) impliquée dans la sorption des contaminants organiques hydrophobes sur la matière organique particulaire (MOP) (Adapté de Raschke et al., 2001; Teng, 1979).

à celui de l'eau (solvant) (Raschke et al., 2001). De la même manière, les COHs pourraient s'associer avec la MOP de la MPS comme illustré à la Figure 1.3-A et Figure 1.3-B (Teng et al., 1979).

Toutefois, le processus d'association n'est pas le seul mécanisme impliqué dans les interactions entre les COHs et la MPS. Une partie des COHs associés à la MPS peut être libérée dans l'eau (Müller et al., 2007). L'hydrodynamisme du milieu et/ou les changements des conditions du milieu (salinité et température) peuvent être responsable de la libération des COHs par la MPS (Turner et Willward, 2002). La sorption et la désorption sont les deux processus responsables respectivement de l'association et de la libération des contaminants par le géosorbant (Limousin et al., 2007).

1.4 Les processus de sorption et de désorption

La sorption est un processus d'accumulation des contaminants à la surface de la MPS (adsorption) ou d'incorporation de contaminants à l'intérieur du géosorbant (absorption) à l'état d'équilibre (Schwarzenbach, 1993). La désorption est la libération du contaminant, initialement sorbé sur la MPS, dans la phase aqueuse. De ce fait, la sorption et la désorption sont deux processus majeurs influençant la disponibilité et le devenir des COHs sur la MPS et dans l'eau (Warren et al., 2003; Oren et Chefetz, 2005). La sorption et la désorption ne sont pas des processus simples (Westall, 1987). Une combinaison d'interactions est responsable de l'association ou de la libération d'une substance chimique à partir de la MPS (Limousin et al.,

2007). Le mode d'interaction dépend des propriétés du contaminant, de la nature de la MPS, des conditions expérimentales et des processus physiques (hydrodynamisme) du système (Warren et al., 2003; Müller et al., 2007; Limousin et al., 2007).

1.4.1 La sorption et la désorption des composés organiques hydrophobes

Dans l'environnement aquatique, la sorption est un processus important à considérer, car elle pourrait affecter la disponibilité et la réactivité d'un COH, comme le toxaphène (Schwarzenbach, 1993). Alors que le COH en solution est plus disponible pour les organismes, le contaminant séquestré par la MPS possède une réactivité chimique limitée (Schwarzenbach, 1993). Les coefficients de sorption et de désorption permettent de mesurer et de caractériser les comportements de sorption des COH sur la MPS (Wauchope et al., 2002).

De nombreuses investigations empiriques ont montré que les COHs ont des comportements de sorption différents sur les domaines qui composent la MOP de la MPS (Luthy et al., 1997; Burgess, 2004). On peut observer un mécanisme de partition ou de partage sur l'entité amorphe de la MOP (Ran et al., 2003). Ce comportement est dû à la présence des sites de sorption de faibles affinités ou faibles énergies d'interaction sur cette région (Pignatello and Xing, 1996). L'affinité de l'entité amorphe pour le contaminant reste constante quelque soit la concentration de ce dernier jusqu'à saturation (Chiou et al., 1983; Xia et Ball, 1999; Chiou, 2002). Par contre, l'état condensé de la MOP manifeste des interactions plus fortes pour les COHs à cause de la présence de sites de sorption d'énergies élevées (Luthy et al., 1997; Xing et Pignatello, 1997). Ces sites sont disponibles en nombre limité sur la MOP et montreraient une

affinité plus grande pour les COHs (Gunasekara et al., 2003). Par conséquent, la sorption sur l'état condensé pourrait être dépendante de la concentration des COHs en solution (Weber et Huang, 1996).

Cependant, l'étude des comportements de sorption n'est pas à elle seule satisfaisante pour expliquer la séquestration des COHs dans la MPS. L'étude de la désorption des COHs à partir de la MPS permet d'accéder aux coefficients de désorption (Kan et al., 1998). Il est alors possible d'évaluer la fraction du contaminant piégée sur la MPS. Ce phénomène de séquestration des COHs sur la MPS ou de sorption irréversible est nommé hystérésis (Limousin et al., 2007). Ce phénomène correspond à la fraction des COHs séquestrée sur des sites de fortes énergies de la MOP ou sur les systèmes méso-/micropores de la MOP et de la MM (Huang et al., 1998). Il peut s'agir également de la fraction de COHs dont la vitesse de désorption, à partir de ces structures, est très lente (Huang et al., 1998).

Les comportements de sorption et de désorption d'un COH dépendent de la nature de la MO composant le géosorbant (Warren et al., 2003). De ce fait, la désorption pourrait fournir des informations relatives au mécanisme de sorption et permettre de mieux comprendre la nature de la MOP impliquée. Par exemple, une sorption totalement réversible suggérerait un mécanisme de type partition (ou de partage) des COHs sur la MPS et une séquestration négligeable des COHs sur les systèmes méso-/micropores (Gunasekara et al., 2003). Les COHs seraient essentiellement sorbés sur l'état amorphe de la MOP (Pignatello et Xing, 1996) ou sur la MM de la MPS (Ran et al., 2003).

1.4.2 Les coefficients de sorption et de désorption

1.4.2.1 La détermination des coefficients de sorption et de désorption

L'étendue des interactions entre un contaminant et la MPS est décrite en déterminant les coefficients de sorption ou désorption. Il s'agit du coefficient de distribution à la sorption (K_d^S) ou à la désorption (K_d^D) et du coefficient de distribution normalisé pour le contenu en carbone organique (K_{oc}) de la MPS.

Il est possible de déterminer la fraction de toxaphène sorbée sur la MPS ou désorbée respectivement à l'aide de K_d^S et K_d^D . Le coefficient K_d (mL/g) est défini comme le ratio entre la teneur du soluté sur la MPS et en solution comme l'indique l'équation (1.1). Cette relation est aussi connue sous le nom de « modèle linéaire » et elle décrit le mieux les processus de sorption/désorption dans le cas où un mécanisme de partition est impliqué.

$$K_d^{S,D} = \frac{q_e}{C_e} \quad (1.1)$$

Dans cette relation, C_e (ng/mL) est la concentration de soluté (toxaphène) en solution et q_e (ng/g) est la concentration de soluté sur la MPS à l'équilibre. Le K_d des COHs augmente avec la quantité de MOP contenue dans la MPS (Schwarzenback, 1993; Zhao et al., 2003). Cette observation suggère que la MOP est la principale région de sorption des COHs. De ce fait, il est intéressant de normaliser K_d en fonction du contenu en MO des géosorbants. Cela permet de

comparer les interactions d'un COH avec des géosorbants ayant des contenus en MO différents. La constante K_{oc} peut être évaluée à l'aide de l'équation (1.2) (Chiou et al., 2002).

$$K_{oc} = \frac{K_d^S}{f_{oc}} \quad (1.2)$$

Dans cette équation, K_d^S est le ratio défini précédemment et f_{oc} est la fraction en poids de carbone organique (OC) contenu dans la MPS.

La meilleure façon d'évaluer les coefficients de sorption/désorption d'un COH sur de la MPS est d'effectuer des expériences de sorption/désorption en laboratoire (OECD, 2000). Ainsi, il est possible de contrôler certains paramètres, tels que la concentration du COH, la salinité et la température, qui influent sur la sorption et la désorption (Zhao et al., 2003).

A notre connaissance, aucune étude concernant la sorption de congénères spécifiques du toxaphène sur la MP (sédiments, MPS ou sols) n'a été rapportée dans la littérature. Seulement quelques valeurs de K_{oc} du toxaphène technique sur le sédiment ont été rapportées. Ces valeurs sont estimées à partir des corrélations empiriques établies entre le K_{oc} et la solubilité ou entre le K_{oc} et le K_{ow} (Mabay et al., 1982; Gustafson, 1989; Wauchope et al., 1992; LaMP, 2000). Les valeurs de K_{oc} estimées pour le toxaphène technique varient de $3,2 \times 10^2$ à 10^5 mL/g.

1.4.2.2 Le coefficient de sorption et la nature de la matière organique

Le coefficient de sorption des COHs peut varier avec la composition élémentaire de la MOP pour les concentrations de soluté relativement faibles. Il a été observé que la valeur du K_{oc}

d'un COH diminue avec l'augmentation de l'indice de polarité qui est défini comme le ratio atomique $(O+N)/C$ de la MOP sorbante (Grathwohl, 1990; Wang et al., 2005). Une augmentation de cet indice indiquerait que la MOP est plus polaire (Wang et al., 2005). La sorption des COHs sur la MOP polaire est moins importante comparativement à une MOP apolaire (Chiou et al., 2002; Gunasekara et al., 2003). De plus, la valeur du K_{oc} des COHs augmente avec le ratio atomique H/O ou C/H de la MOP (Grathwohl, 1990). De ce fait, les AH, dont le ratio H/O ou C/H est supérieur à celui des AF, montre une affinité plus importante pour les COHs par rapport aux AF (Grathwohl, 1990; Paolis et Kukkonen, 1997).

1.4.3 Les outils descriptifs des processus de sorption et de désorption

La cinétique et l'isotherme de sorption/désorption sont aussi utilisés pour suivre les comportements de sorption/désorption (Limousin et al., 2007). Les isothermes de sorption/désorption sont utilisés pour mesurer les quantités de soluté en solution et sur la MPS à différentes concentrations. La réalisation des isothermes de sorption/désorption nécessite des conditions particulières (Limousin et al., 2007) : (1) les différentes réactions de sorption/désorption devront atteindre l'état d'équilibre; (2) les paramètres de salinité et de température doivent être maintenus constants et spécifiés; (3) la masse de la MPS devra être constante. Des modèles de sorption sont ensuite utilisés pour interpréter les processus de sorption et de désorption (Müller et al., 2007).

1.4.3.1 Les modèles de sorption et de désorption

Il existe de nombreux modèles décrivant la cinétique et les isothermes de sorption/désorption des COHs dans le cas d'un géosorbant comme la MPS présentant une grande hétérogénéité (Zhou et al., 1998; Song et al., 2002; Huang et al., 2003). Cependant, quelques modèles sont habituellement utilisés.

Le modèle de distribution de phase dépendant du temps (PDR) du soluté, proposé par Weber et al. (1992), préconise de caractériser la sorption/désorption d'un COH sur de la MPS dans les conditions de non-équilibre. Les résultats peuvent être traités avec le modèle linéaire dépendant du temps (Huang et al., 1996) comme décrit dans l'équation (1.3).

$$K_d^{S,D}(t) = \frac{q(t)}{C(t)}, \quad (1.3)$$

Cette relation permet d'accéder à la variation des coefficients de sorption/désorption en fonction du temps ($K_d^{S,D}(t)$). De ce fait, il est possible de décrire, pour un géosorbant donné, l'effet de la période de contact sur les processus de sorption/désorption. Dans l'équation (1.3), $q(t)$ est la concentration (ng/g) de soluté sur la MPS en fonction du temps et $C(t)$ est la concentration (ng/mL) du soluté en solution en fonction du temps.

Deux modèles sont habituellement utilisés pour décrire les isothermes de sorption des COHs avec la MPS dans les conditions d'équilibre. Il s'agit des modèles de Langmuir et de Freundlich. Ces modèles permettent de déterminer les constantes qui caractérisent le processus de sorption par une représentation graphique (Zhou et al., 1998).

Le modèle de Langmuir (1.4) s'écrit comme suit.

$$q_e = \frac{Q_L b C_e}{1 + b C_e} \quad (1.4)$$

Dans l'équation (1.4), C_e et q_e sont les paramètres décrits précédemment et Q_L (ng/g) est la capacité de sorption de la MPS. Le paramètre b (mL/g) illustre l'affinité du soluté pour la MPS et est défini comme le ratio des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption (Huang et al., 2003). Cette constante reflète la force de l'adsorption du soluté sur le solide (Limoussin et al., 2007). L'équation de Langmuir est pour décrire l'adsorption du soluté sur la MPS et repose seulement sur les interactions solide-soluté. Le modèle de Langmuir convient pour un géosorbant possédant de sites de sorption homogènes en nombre limité (Zhou et al., 1998). Cependant, ce modèle permettrait de comparer les valeurs de Q_L d'un COH dans différentes conditions expérimentales et d'évaluer l'effet de ces conditions sur la sorption sur les sites d'adsorption (Huang et al., 2003).

Le modèle de Freundlich (1.5) est couramment utilisé pour décrire les comportements de sorption/désorption d'un COH sur un géosorbant complexe, comme la MPS (Xing et Pignatello, 1997; Gunasekara et al., 2003). Ce modèle prend en compte les différences d'énergies des sites de sorption grâce au paramètre n qui le compose.

$$q_e = K_F^{S,D} C_e^n \quad 1.5$$

Dans l'équation (1.5), les termes q_e et C_e sont ceux définis précédemment. $K_F^{S,D}$ est la constante de Freundlich qui représente la capacité de sorption de la MPS. L'exposant n décrit l'homogénéité des sites de sorption/désorption de la MPS. La forme logarithmique de l'équation (1.5) est souvent utilisée pour représenter et décrire les isothermes de sorption/désorption.

$$\log q_e = \log K_F^{S,D} + n \log C_e \quad (1.6).$$

Généralement, les valeurs de K_F^D ou K_d^D déterminées pour un COH sont supérieures à celles de K_F^S ou de K_d^S obtenues à la même C_e (Huang et al., 1998). Ce phénomène, appelé hystérésis de désorption, peut être déterminé à l'aide de l'indice d'hystérésis (HI) défini par Huang et al. (1998).

$$HI = \frac{q_e^D - q_e^S}{q_e^S} \Big|_{T, C_e} \quad (1.7)$$

Dans l'équation (1.7), q_e^S et q_e^D sont respectivement les concentrations du soluté sur la MPS à la fin des expériences de sorption et de désorption. Les valeurs de q_e^S et q_e^D sont déterminées, à la même C_e , à partir de l'isotherme de Freundlich. Les indices T et C_e spécifient les conditions constantes de la température et de la concentration. La relation (1.7) permet une mesure quantitative de l'indice HI (Huang et al., 1998).

1.4.3.2 La notion de linéarité

L'étude de l'isotherme de Freundlich permet de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans la sorption/désorption des COHs. En effet, le paramètre n de l'équation (1.5) peut prendre différentes valeurs qui permettent une interprétation des sites de sorption. Le paramètre n peut prendre une valeur égale à 1. Ce cas de figure suggère que la sorption du COH a eu lieu sur des sites de sorption « illimités » d'énergie similaire (Chiou, 2002) pouvant être disponibles sur la MO ou sur la MM (Ran et al., 2003). On dit que la sorption (ou la désorption) est linéaire, car

l'isotherme de Freundlich se comporte comme un modèle linéaire ($q_e = K_F C_e$). Le terme n peut aussi prendre une valeur inférieure à 1. L'isotherme de Freundlich montre alors une convexité par rapport au modèle linéaire et la sorption est dite non linéaire (Schwarzenbach, 1993). Cette non-linéarité peut correspondre à la présence des sites de sorption d'énergie élevée sur la MPS (Huang et al., 1998, Huang et al., 2003).

1.5 L'étude de la sorption de trois congénères du toxaphène

Nous avons utilisé les congénères B7-1450, B8-1413 et B9-1679 comme molécules modèles pour mieux comprendre les comportements de sorption des heptachlorobornanes, octachlorobornanes et nonachlorobornanes en présence de la MPS. Les critères essentiels pour réaliser les études de sorption/désorption étaient les suivants : (1) disposer des quantités suffisantes des congénères et de MPS pour réaliser les expériences, (2) utiliser des conditions expérimentales contrôlées, (3) utiliser un géosorbant exempt de contamination par des composés organochlorés, (4) utiliser un protocole adéquat pour l'étude de la sorption/désorption, (5) disposer d'une méthode d'extraction permettant un recouvrement efficace des congénères de la phase aqueuse et (6) disposer d'une méthode d'analyse suffisamment sensible pour détecter de faibles quantités des congénères de toxaphène.

1.5.1 Les congénères d'intérêts et le milieu réactionnel

Les congénères B7-1450, B8-1413 et B9-1679 ont été obtenus en quantités suffisantes (1 mg chacun) auprès de notre collaborateur le Dr. Vladimir Nikiforov de l'université de St.

Petersburg. Ces congénères étaient sous forme des cristaux dont la pureté était supérieure à 98%. Les cristaux des congénères ont ensuite été dissous dans du méthanol.

Une eau de mer synthétique a été préparée selon le protocole de Millero (1996) afin de contrôler la force ionique du milieu réactionnel. Le pH et la salinité de l'eau de mer synthétique sont respectivement de 8.2 et 30 psu (unité de salinité pratique).

1.5.2 Le géosorbant

Du sédiment de surface a été utilisé comme MPS pour les expériences de sorption/désorption. En effet, la MPS peut posséder des caractéristiques semblables de celle composant la couche superficielle (premiers centimètres) du sédiment (Zhao et al., 2003). De plus, l'utilisation de sédiment a permis de disposer d'une quantité suffisante de géosorbants pour effectuer les expériences de sorption/désorption et caractériser le géosorbant (analyse élémentaire, granulométrie, extraction des SH).

Le sédiment utilisé dans les expériences provient du golfe du Saint-Laurent (GSL). Les 5 premiers centimètres de la couche superficielle du sédiment ont été échantillonnés et conservés à -20°C jusqu'à leur lyophilisation. Le choix de la station d'échantillonnage réside dans la très faible contamination en composés organochlorés de ce sédiment. En effet, les teneurs en BPC (somme de 25 congénères) sont de $3,2 \pm 0,2$ ng/g de poids sec dans du sédiment prélevé dans cette zone (Lebeuf et al., communication personnelle).

L'interprétation des comportements de la sorption/désorption des congénères nécessite une caractérisation du sédiment. Ainsi, une étude de la taille des particules, des analyses en composition élémentaire (C, H, N, O) et une extraction des SH ont été réalisées.

1.5.3 Le protocole d'études de la sorption et de la désorption

La méthode du réacteur discontinue (« batch reactor ») a été utilisée pour réaliser les expériences de sorption/désorption des contaminants (OECD, 2000). Il s'agit d'un réacteur dans lequel on effectue des expériences de sorption/désorption de durée limitée et par lots. Un inconvénient de cette méthode est la perte potentielle des congénères du toxaphène sur les parois et le bouchon du réacteur à cause de l'affinité des COHs pour la verrerie utilisée (Murphy et al., 1987; Ackerman et Hurtubise, 2000).

Des tubes à centrifugation en verre (50 mL) ont été utilisés pour effectuer les expériences de sorption/désorption. Le réacteur utilisé dans nos expériences de sorption contient 40 mL d'eau et une masse m de sédiment judicieusement déterminée (chapitre 2). Les congénères de toxaphène sont introduits, à la concentration désirée, dans le réacteur via 40 μ L de méthanol. La quantité de méthanol introduite dans le réacteur est inférieure à 0,2% (v/v) afin d'éviter un effet de cosolvant sur la sorption (OECD, 2000). Le mélange est alors agité sur un agitateur orbital. À la fin du temps de contact, l'échantillon est centrifugé pour séparer la phase aqueuse des particules de sédiment. La quantité de toxaphène dans la phase aqueuse est alors déterminée par extraction liquide-liquide à l'aide du *n*-hexane. Pour pouvoir détecter le toxaphène en solution,

les extraits du *n*-hexane ont été concentrés sous un flux d'azote. Cette étape risque d'engendrer des pertes des congénères du toxaphène par évaporation à cause du caractère volatil du toxaphène.

La sélection de deux paramètres était indispensable pour effectuer les expériences de sorption/désorption. Un ratio eau/sédiment a été judicieusement choisi. Ce ratio permet de détecter les congénères étudiés dans l'eau. Un intervalle de concentrations des congénères d'un facteur 100 a été utilisé pour chaque isotherme de sorption. La détermination du temps d'équilibre de la sorption pour chaque congénère a permis de choisir un temps de contact pour réaliser les isothermes de sorption/désorption.

Enfin, un bilan de masse de chaque congénère introduit dans le réacteur a été réalisé, en absence de sédiment, pour évaluer le recouvrement des congénères de toxaphène à partir de la phase aqueuse.

1.5.4 La validation de la méthode de détermination des coefficients de sorption

Durant le processus de concentration des extraits *n*-hexane par évaporation, les pertes observées ont été corrigées à l'aide des équations établies entre les pertes des congénères étudiés et les pertes d'un standard. L'approche consistait à choisir un composé organochloré, tel un BPC, ayant une valeur de K_{ow} incluse dans l'intervalle des valeurs de K_{ow} estimées pour le toxaphène technique. De plus, le composé ne devait pas être présent dans le sédiment utilisé pour éviter toute interférence. Le composé BCP-55 répondait aux critères précédents, car il possède un log

K_{ow} de 5,9 (Hansen et al., 1999) correspondant à la médiane des valeurs de K_{ow} du toxaphène technique. De plus, ce composé n'a pas été détecté dans le sédiment (Soubaneh et al., 2008). L'équation corrective ainsi établie pour chaque congénère a permis de corriger les pertes du soluté par évaporation.

Les pertes dues à l'adsorption des congénères sur les parois des réacteurs ont été évaluées afin de déterminer correctement les coefficients de sorption et de désorption. Les pertes du toxaphène sur les parois et le bouchon du réacteur peuvent dépendre de la concentration du toxaphène en solution. Une relation a été établie entre la quantité de congénères adsorbée sur les parois et celle en solution. Cette relation a permis de formuler une équation corrective des pertes sur les parois pour chaque congénère étudié.

La méthode de détermination des coefficients de sorption a été validée en effectuant un bilan de masse de chaque congénère du toxaphène introduit dans un réacteur ne contenant que de l'eau. Le recouvrement de chaque congénère a été corrigé des pertes dues à l'adsorption sur les parois et à l'évaporation. Ceci a notamment permis d'évaluer l'efficacité de la méthode d'extraction des congénères à partir de la phase aqueuse.

1.5.5 La technique d'analyse

L'étude de la sorption du toxaphène nécessite une technique d'analyse, qui en plus d'être sensible, permet de détecter de faibles concentrations des congénères du toxaphène utilisé dans

les expériences de sorption. La technique d'analyse en chromatographie gazeuse (GC) couplée à un détecteur à capture d'électrons (ECD) a été utilisée dans ce travail pour détecter les congénères B7-1450, B8-1413 et B9-1679. Le GC/ECD offre une bonne sensibilité.

1.6 Les objectifs de l'étude et présentation de la thèse

Les processus de sorption/désorption qui peuvent déterminer la distribution des congénères du toxaphène dans l'environnement aquatique sont mal connus. En effet, aucune étude n'a rapporté les comportements de sorption des congénères spécifiques du toxaphène avec la MPS. Pourtant, la MPS joue un rôle clé dans le devenir du toxaphène en milieu aquatique comme pour les autres COHs. Ainsi, l'étude des processus de sorption/désorption des CHBs peut nous aider à mieux comprendre la mobilité, la disponibilité, la répartition et le devenir du toxaphène dans l'environnement aquatique. **L'objectif général de cette recherche est d'étudier les comportements de sorption et de désorption du toxaphène sur la MPS en utilisant comme composés modèles trois congénères (B7-1450, B8-1413 et B9-1679) afin de mieux comprendre sa distribution dans le milieu marin.**

Les heptachlorobornanes sont majoritairement détectés dans les sédiments comparativement aux autres CHBs du toxaphène. Les heptachlorobornanes peuvent représenter jusqu'à 55% des CHBs isolés dans les sédiments. Une forte affinité des heptachlorobornanes pour les sédiments pourrait expliquer cette forte présence. Ainsi, il est adéquat d'évaluer les coefficients de sorption des heptachlorobornanes en utilisant comme modèle un

heptachlorobornane stable dans la MPS ou le sédiment. Cependant, le caractère volatil et l'affinité des congénères du toxaphène pour la verrerie utilisée peuvent engendrer des pertes dans l'évaluation du bilan de masse. L'évaluation et la correction de ces pertes permettraient d'éviter une surévaluation des coefficients de sorption. **Le premier objectif spécifique de ce travail est de valider un protocole d'étude et d'analyse permettant de déterminer correctement les coefficients de sorption des congénères du toxaphène sur du sédiment marin en utilisant comme composé modèle le congénère B7-1450** (chapitre 2 de la thèse).

Les comportements de sorption et de désorption des congénères du toxaphène sur la MPS déterminent la disponibilité dans l'eau et la séquestration dans le sédiment de ces composés. Il est donc essentiel de caractériser ces comportements dans des milieux dont les conditions de salinité et de température varient. **Le second objectif spécifique de ce travail consiste à étudier les comportements de sorption et de désorption du B7-1450 sur du sédiment marin sous différentes conditions représentatives des milieux estuariens** (chapitre 3 de la thèse).

Les congénères B8-1413 et B9-1679 sont observés en concentrations relativement importantes dans les matrices biologiques de nombreux milieux aquatiques ayant reçu un apport atmosphérique de toxaphène. Cependant, ces congénères ne sont pas détectés dans les sédiments de ces milieux. Aucune étude n'a évalué l'affinité du B8-1413 et du B9-1679 pour la MPS afin de déterminer si ces deux congénères s'associent à la MPS. Une étude de sorption/désorption permettrait d'évaluer l'affinité et la séquestration de ces deux congénères sur la MPS. **Le troisième objectif spécifique de ce projet vise à caractériser des comportements de sorption**

et de désorption des congénères B8-1413 et B9-1679 sur du sédiment marin (chapitre 4 de la thèse).

CHAPITRE 2

INVESTIGATIONS ON THE SORPTION OF A TOXAPHENE MODEL CONGENER, THE B7-1450, ON MARINE SEDIMENT

Youssouf Djibril Soubaneh, Michel Lebeuf, Bruno Gouteux, Huixiang Xie, Vladimir

Nikiforov et Jean-Pierre Gagné

Abstract

Sorption is a natural process that takes place in sediments or soils and changes the mobility and availability of hydrophobic organic compounds such as toxaphene pesticide in the environment. The sorption of the 2-*exo*,3-*endo*,5-*exo*,8,9,10,10-heptachlorobornane (B7-1450), used as a model compound of the toxaphene heptachlorobornane congeners found in sediments, was investigated for the first time through a series of batch sorption experiments. The losses of B7-1450 due to adsorption onto glass walls and to evaporation occurring during analytical treatment steps were corrected. The study showed that these specific losses ranged from 2 to 3.5% for the glass walls adsorption and can be as high as 15% for the evaporation treatment. The sorption coefficients, K_d and K_{oc} , of B7-1450 could be overestimated by > 30%, particularly for low-concentration samples, if the losses were not corrected. Loss correction equations were established, validated and applied to determine sorption coefficients for the B7-1450 congener.

The K_{oc} values for B7-1450 determined over a gradient of concentrations ranged from 3.5×10^4 to 6.5×10^4 mL/g, revealing a strong affinity of B7-1450 for marine sediments.

2.1 Introduction

Toxaphene has been one of the most widely used pesticides in the world, with a cumulative worldwide use estimated at 1.33×10^6 tons during the 1950-1990 time periods (Saleh, 1991; Vetter and Oehme, 2000). Despite its ban in most parts of the world since the 1990s, this persistent organic pollutant (POP) is still detectable in the environment. Technical toxaphene is a complex mixture of hundred polychlorobornanes and other polychloroterpenes compounds (Vetter and Oehme, 2000). However, the metabolic activities and/or abiotic degradations reduce considerably the number of congeners found in the environment (Vetter and Oehme, 2000). Relatively high concentrations of some persistent toxaphene congeners have been reported in sediments and biological matrices of several aquatic systems (de Geus et al., 1999; Vetter and Oehme, 2000; Gouteux et al., 2005). Heptachlorobornane congeners are present and account for 25 to 55% of all the toxaphene detected in sediments (Pearson et al., 1997; Braekevelt et al., 2001; Stern et al., 2005).

The interactions of toxaphene with solid particles play a key role in its reactivity, bioavailability, and mobility in the aquatic system. The precise extent of these interactions is usually described by the determination of sorption coefficients such as the sediment/solution distribution coefficient (K_d) or the organic carbon-normalised distribution coefficients (K_{oc}). K_{oc} for technical toxaphene have been estimated from one fieldwork (McDowell et al., 1981) and

from correlations between K_{oc} and solubility or between K_{oc} and octanol-water partition coefficients (K_{ow}). K_{oc} values estimated for technical toxaphene vary from 3.2×10^2 to 10^5 mL/g (McDowell et al., 1981; Mabey et al., 1982; Gustafson, 1989; Wauchope et al., 1992; LaMP, 2000). To the best of our knowledge, there are no available K_{oc} data characterising the interaction of specific toxaphene congeners with sediments or soils. Considering that toxaphene is among the 12 priority POP listed under the Stockholm convention (UNEP, 2001), it is rather surprising that the interaction of toxaphene congeners present in the environment to natural particles has received a very limited attention. High compositional complexity (> 1000 congeners; Korytar et al., 2003), the lack of ^{13}C labelled standards and the only recent availability of individual toxaphene congener standards could explain the lack of reliable data on experimental determination of the sorption coefficient for toxaphene congeners. Characterising the sorption of the relevant toxaphene congeners to sediments or soils is, however, critical for modelling their environmental fate and risk assessment.

The sorption of toxaphene congeners to sediments can be measured using a batch sorption experiment. This experimental approach allows to determine sediment/solution distribution coefficient, K_d (mL/g), defined as the ratio of the concentration of the toxaphene sorbed onto sediments, C_s , to the concentration of the toxaphene in the solution, C_A , at equilibrium. K_d can be calculated as:

$$K_d = \frac{C_s}{C_A} = \frac{Q_s \times V}{M \times Q_A} \quad (2.1)$$

where Q_s and Q_A denote the quantity of the toxaphene sorbed on the solid phase (ng) and the quantity in the aqueous phase (ng) at equilibrium, respectively. V is the volume of the liquid phase (ml) and M is the weight the solid phase (g).

The determination of K_d requires an accurate measurement of the quantity of toxaphene in the aqueous or solid phase of batch sorption experiments. Such measurement can be difficult if the toxaphene is liquid-liquid extracted with an organic solvent. For instance, toxaphene can be lost during evaporation treatments used to concentrate the analyte since toxaphene is considered volatile compared to other POP (Mackay et al., 1997). In addition, loss of toxaphene may also occur by its adsorption onto the glass walls, stir bar or cap liner of the sorption reactor. This phenomenon is expected since many other nonpolar organic compounds in aqueous solutions have strong affinities for glass and Teflon-coating parts (Baltussen et al., 1999; Ackerman and Hurtubise, 2000). Loss of toxaphene may also occur by bacterial degradation in the batch reactor as reported for a few toxaphene congeners (LacayorR et al., 2004). The evaluation and correction of these potential losses are mandatory to adequately determine the sorption coefficients.

This work aims at developing and validating a protocol to accurately determine sediment sorption coefficients, K_d and K_{oc} , of the heptachlorobornane compound, B7-1450, used as a model compound of toxaphene congeners found in sediments. The B7-1450 congener was selected because it is stable in sediments (Marvin et al., 2002). Moreover, this compound can account for more than 15-20% of all toxaphene congeners detected in sediments (Gewurtz et al., 2007). Aspects examined include: 1) the evaluation of and the correction for the losses of the congener due to evaporation and to the adsorption on glassware; 2) the validation of the

extraction efficiency from aqueous phase; 3) the optimisation of the sediment to solution ratio to properly assess the sorption of toxaphene congener onto a marine sediment; 4) the determination of the mass balance for the congener in a batch sorption system. The optimised procedure was then applied to determine the K_d and K_{oc} values of B7-1450 on a marine sediment. Uncorrected and corrected sorption coefficients for evaporative and glassware adsorption losses were compared under various conditions. The corrected K_d and K_{oc} values obtained from this study were also compared to sorption coefficients of other hydrophobic organic compounds (HOC).

2.2 Materials and method

2.2.1 Collection of sediment

Surface sediment was collected with a Hessler-type box corer in the Gulf of St. Lawrence (GSL) (Canada) (49°24.0' N; 64°44.8' W, depth: 386 m). The first 5 cm of the core was sampled and dried with a Labconco 7753 Freeze Dry System. The organic carbon content (f_{oc}) of the sediment was measured to be 2.0% using a Costech 4010 Elemental Analyzer. Analysis of organochlorine compound contents of the sediment showed levels below detection limits of B7-1450 ($< 3.4 \text{ ng g}^{-1}$ dry weight) and PCB-55 and PCB-171 congeners ($< 0.2 \text{ ng g}^{-1}$ dry weight). In fact, no peak exceeding the baseline of the chromatograms was observed at the retention times of B7-1450, PCB-55 and PCB-171 in the sediment extracts or blank samples.

2.2.2 Chemicals and standards

The toxaphene congener, 2-exo,3-endo,5-exo,8,9,10,10-heptachlorobornane, B7-1450 (Figure 2.1), was prepared and purified according to the procedure by Tribulovich et al. (1994) and Nikiforov et al. (1995). Major steps in the synthesis included the addition of chlorine to camphene in the absence of light, isolation of crude 2-exo,10,10-trichlorobornane by distillation in vacuo, and subsequent free-radical chlorination under ultra-violet radiation followed by fractionation on silica gel with *n*-hexane as the eluent. Fractions rich in B7-1450 were combined and final purification was accomplished by successive crystallisations in *n*-hexane. The B7-1450 synthesised had a purity greater than 98% as determined by gas chromatography (GC).

A primary stock solution was prepared by dissolving the solid compound in *n*-hexane. A series of working solutions were prepared by diluting the stock solution in methanol. The concentrations of the working solutions were confirmed with a standard solution containing the B7-1450 obtained from LGC Promochem GmbH (Germany). In all experiments, the working solutions were added into the batch sorption reactor in such amounts that the final concentration of methanol in the aqueous phase was below 0.2% (v:v), a level having no measurable co-solvent effect on the sorption process (OECD, 2000).

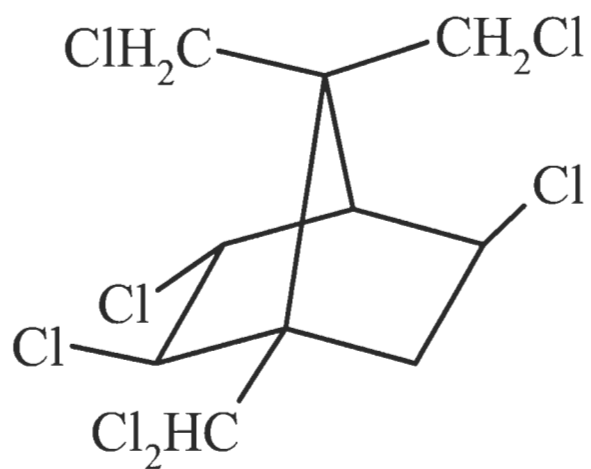


Figure 2.1 : 2-*exo*,3-*endo*,5-*exo*,8,9,10,10-Heptachlorobornane (B7-1450).

Polychlorinated biphenyls (PCB), IUPAC no. 55 (PCB-55) and IUPAC no. 171 (PCB-171) were purchased from Cambridge Isotope Laboratory Inc. (USA) and had a purity of 99%. PCB-55 and PCB-171 solutions in *n*-hexane were used as recovery and quantification standards, respectively. The PCB-55 was chosen based on its similar volatility with B7-1450 reflected by its relative retention time (RRT = 0.93). Moreover it has a K_{ow} value of 5.9 (Hansen et al., 1999) in the range of those of technical toxaphene (K_{ow} : 4.8 - 6.6; Fisk et al., 1999).

The *n*-hexane, acetone (Fisher Scientific, Canada) and methanol (EMD Chemical Inc., Canada) were HPLC-GC grade. Anhydrous sodium sulphate (Anachemia Science, Canada), sodium chloride, potassium chloride (Mat Laboratory, Canada), calcium chloride and sodium bicarbonate (Fisher Scientific, Canada) had a purity of 99% or higher. In order to control the ionic strength of the aqueous phase in the sorption experiments, a synthetic seawater solution was freshly prepared according to Millero (1996). The pH and salinity of the artificial seawater were 8.2 and 30 PSU, respectively.

2.2.3 GC analysis and quantification

GC analyses were performed on a Varian 3600 (Varian, Walnut Creek, CA) gas chromatograph equipped with a Varian 8200 autosampler, a Varian 1093 septum-equipped programmable injector (SPI) and an electron capture detector (ECD) (^{63}Ni). Chromatographic separations of 1 μl sample injections were made on a DB-5MS column (30 m \times 0.25 mm i.d.; film thickness: 0.25 μm , J&W Scientific, Folsom, CA). Helium and nitrogen gases (99.999%

purity) from Air Liquide Canada Inc., were used as carrier and make up gas, respectively. The temperature program for the injector was 110 °C during the first 0.1 min and was then raised to 300 °C (17 min). The GC oven temperature programme was 85 °C for 1 min, was raised to 280 °C at 15 °C min⁻¹, then increased to 300 °C at 40 °C min⁻¹ and finally held at 300 °C for 4 min.

For the quantification of B7-1450, the extracts of the aqueous or sediment phase were spiked with the PCB-55 before being concentrated under a gentle stream of nitrogen (99.998% purity; Air Liquide Canada Inc.) to final volumes of 30 µL-2 ml. The concentrated extracts were spiked with the PCB-171. The target concentrations in the concentrated extracts were 105 ng ml⁻¹ PCB-55 and PCB-171.

The concentration of B7-1450 was calculated using the response of B7-1450 normalised to the response of PCB-171 in the same sample. This allows to correct for the uncertainty on the final volume of the concentrated extracts and the variability of the GC-ECD response. The loss of B7-1450 through evaporation was evaluated via the loss of the PCB-55 using its response relative to the response of the PCB-171. A relative response factor (RRF) was determined from a series of standard solutions, where both the PCB-55 and PCB-171 concentrations were kept at 105 ng ml⁻¹, while the B7-1450 concentrations varied from 15 to 500 ng ml⁻¹.

The B7-1450 congener was considered as detectable when the signal to noise ratio was greater than 3. The instrument detection limit (IDL) for B7-1450 was estimated by multiplying the standard deviation of seven replicate analyses, of a solution at 15 ng ml⁻¹, by Student's *t* value

of 3.143 ($p < 0.02$) (Glaser et al., 1981; Gouteux et al., 2002). The IDL was 3.4 ng ml⁻¹. In addition, only samples with B7-1450 concentrations above the minimal quantification limit of 15 ng ml⁻¹ ($\pm 2.3\%$) were considered.

2.2.4 Experiments

2.2.4.1 Toxaphene loss by evaporation

Losses of B7-1450 due to evaporation treatment were estimated from a relationship between the loss of B7-1450 and the loss of the PCB-55 added to the solution prior to the evaporation step. The relationships were determined using 200, 500, and 1000 ng of B7-1450 added to 2 mL of *n*-hexane in an evaporation tube. Each tube was spiked with 210 ng of PCB-55. A small aliquot of the solution (40 μ L) was removed for B7-1450 and PCB-55 analyses. Then, 4 mL of *n*-hexane were added to the solution, vortexed, and evaporated under a gentle stream of nitrogen to return to the initial volume of 2 mL. These steps were repeated 5 times.

2.2.4.2 Toxaphene loss by adsorption onto glassware

Losses of B7-1450 onto glass walls and cap were determined with a series of experiments where centrifuge vials were filled with 40 mL of seawater and 40 μ L of the B7-1450 solution, containing 60-800 ng of B7-1450. These batch reactors were stirred horizontally in darkness at 20 ± 1 °C for 24 h on an orbital agitator at 120 rpm (C1 Platform shaker, New Brunswick

Scientific, USA). The aqueous phase was transferred into a second vial. The walls and the cap liner of the first emptied vial were extracted three times with 2 mL of *n*-hexane by vortex agitation (2 min). The extracts were dried with Na₂SO₄, spiked with PCB-55, evaporated under a gentle stream of nitrogen, analysed by GC-ECD and results were corrected for the evaporation losses.

To determine the amount of B7-1450 in solution, the second vial was extracted three times with 5 mL of *n*-hexane by vortex agitation (2 min). The overlying *n*-hexane layer was carefully removed using a Pasteur pipette and dried with Na₂SO₄. Then, the extracts were combined, spiked with PCB-55, evaporated, analysed by GC-ECD and results were corrected for the evaporation losses.

2.2.4.3 Mass balance

A mass balance test was carried out to validate the extraction protocol for measuring B7-1450 in the aqueous phase. Different amounts of B7-1450, ranging from 25 to 1000 ng in 40 µL of methanol, were added to vials filled with 40 mL of seawater. Each vial was stirred for 24 h in darkness at 20 ± 1 °C. A volume of ~37 mL of seawater was transferred into a second vial and was extracted three times with *n*-hexane. The extracts were dried, combined, spiked with PCB-55, evaporated and analysed as described in the section 2.4.2. The amount of B7-1450 measured in this second vial was corrected for evaporation and glassware losses and for the fractional

volume transferred into the second vial to obtain the quantity of B7-1450 in the solution of the first vial.

Another mass-balance assay was performed to test the recovery of the B7-1450 added to a sediment mixture in typical batch experiment. The reactor was first filled with 40 mL of seawater and 0.1 g of marine sediment. This slurry was stirred for 1 h to moisten and homogenise the sediment before the addition of 400 ng of B7-1450 dissolved in 40 μ L of methanol. Vials were agitated for 24 h in darkness at 20 ± 1 °C and then centrifuged at 3200 rpm for 20 min (IEC, Centra-CL3 Centrifuge, Thermo Electron Corporation, USA). The aqueous phase was sampled and treated as in the sediment-free experiment. The sediment and the residual aqueous phase were extracted three times with 5 mL of 1:4 (v:v) acetone:*n*-hexane mixture under agitation for 6 h using a wrist action Shaker (Model 75, Burrel Scientific, USA). At the end of the agitation, the mixture was centrifuged. The overlying solvent was carefully removed using a Pasteur pipette and dried with Na₂SO₄. The extracts were combined, treated with activated copper to precipitate sulphur, spiked with PCB-55, evaporated and analysed by GC-ECD. The measured quantity of B7-1450 was firstly corrected for losses due to evaporation and adsorption onto glassware. Then, this quantity was corrected for B7-1450 remaining in the aqueous phase collected with the sediment to obtain the quantity of B7-1450 extracted from the sediment.

2.2.4.4 Sediment to solution ratio

To select a sediment to solution ratio appropriate for K_d determination, vials were filled with 40 mL of seawater and sediment to obtain a wide range of sediment/solution ratios (1/1600, 1/800, 1/400, 1/80, 1/40). The slurries were agitated for 1 h before the addition of B7-1450 ranging from 10 to 1000 ng. Following a 48 h agitation in darkness at 20 ± 1 °C, mixtures were centrifuged, the aqueous phase was extracted three times with *n*-hexane and the extracts were treated as described in the Section 2.4.2 to determine the B7-1450 in solution.

2.2.4.5 Sorption equilibrium time

Kinetics of B7-1450 sorption onto the GSL sediment was carried out to determine the time required to reach the equilibrium. A series of vials were filled with 40 mL of seawater, 0.1 g of sediment and 380 ng of B7-1450. The sorption reactors were shaken in darkness at 20 ± 1 °C for various periods of time ranging from 0.6 h to 566 h. At the end of each agitation period, duplicate vials were centrifuged, the supernatants extracted three time with *n*-hexane and the extracts treated as described in the section 2.4.2 to determine the B7-1450 in solution.

2.2.4.6 Determination of K_d

K_d values for B7-1450 were determined with 10, 40, 200 and 1000 ng of B7-1450 added to a series of vials filled with 40 mL of seawater and 0.1 g of sediment. The seawater and sediment were agitated for 1 h before the addition of B7-1450. Reactors were agitated for 25 h in darkness at 20 ± 1 °C. At the end of the agitation period, each vial was centrifuged and a fraction

of the aqueous phase was transferred into a second vial and processed to determine the B7-1450 content. Sorption experiments were carried out at 20 °C because this temperature is relevant to waters, soils and sediments temperatures observed in summer time.

2.2.5 Data analysis

2.2.5.1 Calculation of relevant parameters

The amount of B7-1450 (ng) in the aqueous phase, Q_A , was determined with equation (2.2) where Q_M is the quantity of B7-1450 (ng) extracted from aqueous phase without correction for losses, L_E is the fraction of B7-1450 lost during the evaporation of extract from aqueous phase and N is the number of millilitres of the extracted aqueous phase.

$$Q_A = \frac{Q_M}{1 - L_E} \times \frac{40}{N} \quad (2.2)$$

The mass balance in the reactor without sediment was determined from the percent of B7-1450 mass recovered from the reactor, R , calculated from equation (2.3). In this equation, Q_T is the amount of B7-1450 (ng) added into the reactor and L_G is the quantity of B7-1450 (ng) lost by adsorption onto the glass walls and reactor cap.

$$R (\%) = \frac{(Q_A + L_G)}{Q_T} \times 100 \quad (2.3)$$

To calculate the percent of B7-1450 mass recovered from the reactor with sediment, R_S , the quantity of B7-1450 extracted from the sediment, Q_{ES} , was first computed from equation (2.4). In

this equation, Q_{MS} (ng) is the quantity of B7-1450 extracted from the sediment without correction for losses and L_{ES} is the fraction of B7-1450 lost during the evaporation of extract from sediment.

Afterwards, R_S , was evaluated from the equation (2.5):

$$Q_{ES} = \frac{Q_{MS}}{1 - L_{ES}} - \left[\frac{Q_M}{1 - L_E} \times \frac{(40 - N)}{40} \right] - L_G \quad (2.4)$$

$$R_S (\%) = \frac{(Q_A + L_G + Q_{ES})}{Q_T} \times 100 \quad (2.5)$$

In all sorption experiments, except those related to mass balance, the quantity of B7-1450 (ng) sorbed onto sediment (Q_S) was estimated by subtracting the quantity of B7-1450 in the aqueous phase and the quantity of B7-1450 lost onto glassware as described in the equation (2.6).

$$Q_S = Q_T - Q_A - L_G \quad (2.6)$$

K_d values were estimated using equation (2.7), which was obtained by substituting equation (2.6) into equation (2.1) to correct for L_E and L_G losses.

$$K_d = \frac{V \times (Q_T - Q_A - L_G)}{M \times Q_A} \quad (2.7)$$

The organic carbon-normalised distribution coefficient, K_{oc} , was computed from equation (2.8). In this equation, f_{oc} is the organic carbon fraction in the sediment and K_d is the sediment/solution distribution coefficient.

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} \quad (2.8)$$

2.2.5.2 Statistical analysis

All statistical analyses were performed using Statistica 6.0 or with the original formulas (Zar, 1984) using Microsoft Excel 97. Differences between slopes and intercepts of linear regression lines, obtained for the three concentrations tested in the evaporation tests, were assessed using an analysis of covariance (ANCOVA) (Zar, 1984). Differences among K_d values obtained for different initial concentrations of B7-1450 were estimated using a one-way analysis of variance (ANOVA). In all tests, statistical significance was set at $\alpha = 0.05$.

2.3 Results and discussion

2.3.1 Loss of B7-1450 during evaporation treatment

The evaporation of the *n*-hexane used to extract the B7-1450 from the aqueous phase induces a loss of this toxaphene congener. Figure 2.2 shows that the loss of B7-1450 can be as high as 15% under the conditions used to evaporate the solvent. However, the losses of B7-1450 are linearly correlated to the losses of the PCB-55 ($0.93 \leq r^2 \leq 0.98$), added to the extract before the evaporation step, irrespective of the quantities (200-1000 ng) of the congener tested. The slopes and the intercepts of the linear relationships at three different concentrations were not significantly different (ANCOVA, $p > 0.5$). Consequently, all data were combined (Zar, 1984) and the B7-1450 losses due to evaporation can be estimated as follows:

$$L_E = 0.67 * L_{E \text{ PCB-55}} - 0.06 \quad (r^2 = 0.95, p < 0.0001). \quad (2.9)$$

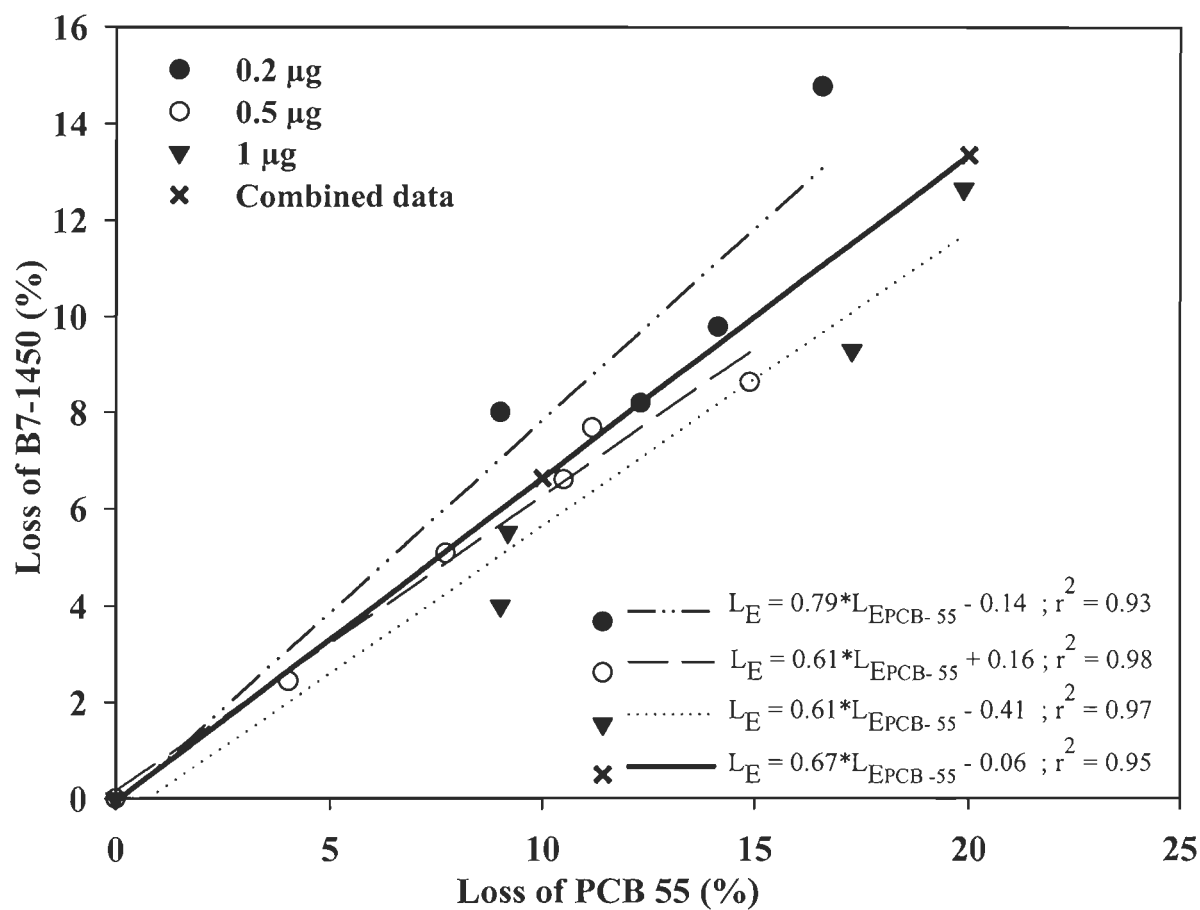


Figure 2.2 : Loss of B7-1450 as a function of the loss of PCB-55 during the evaporation of the solvent to reduce the volume of the extract from aqueous phase.

where L_E and $L_{E \text{ PCB-55}}$ denote the fractions of B7-1450 and PCB-55 lost during evaporation treatment, respectively.

These losses of B7-1450 result from its volatility under the experimental conditions. Toxaphene congeners with 6 to 10 chlorine atoms have vapour pressure from 0.22×10^{-3} to 7.1×10^{-3} Pa at 25 °C (Mackay et al., 1997; Bidleman et al., 2003). These are similar to the vapour pressure of α -hexachlorocyclohexane (4×10^{-3} Pa), which is considered as one of the most volatile POP (Mackay et al., 1997).

2.3.2 Loss by adsorption onto glassware

Many studies have shown that non-polar compounds like PCB or PAH adsorb in significant quantities on stirring bars, glass walls or caps (Baltussen et al., 1999; Ackerman and Hurtubise, 2000). For instance, Murphy et al. (1987) reported that technical toxaphene can be sorbed onto glassware but did not measure this adsorption. In the present study, preliminary tests were performed to detect interactions between B7-1450 and glassware. These tests showed that B7-1450 was sorbed onto glass surface of the vials. The use of silanisation with dimethyldichlorosilane did not reduce the sorption of the B7-1450. For this reason, underivatized glassware was used throughout this study.

Figure 2.3 shows the quantities of B7-1450 adsorbed onto glassware as a function of the amount of B7-1450 in the aqueous phase at equilibrium. Results show that the amount of B7-1450 adsorbed onto the glassware increases linearly with the concentration in solution except at Q_A value of 346 ng, which shows, for an unknown reason, a slight deviation from the linearity. The amounts of B7-1450 adsorbed on glassware ranged from 2 to 3.5% of the quantities in the aqueous phase. The extent of the adsorption of B7-1450 onto glassware of the reactor can be determined using the following relationship:

$$L_G = 0.03 * Q_A - 0.15 \quad (r^2 = 0.98, p < 0.02) \quad (2.10)$$

where L_G is the quantity of B7-1450 lost by adsorption on glass walls and cap of the vial and Q_A is the amount of B7-1450 in the 40 mL of aqueous phase.

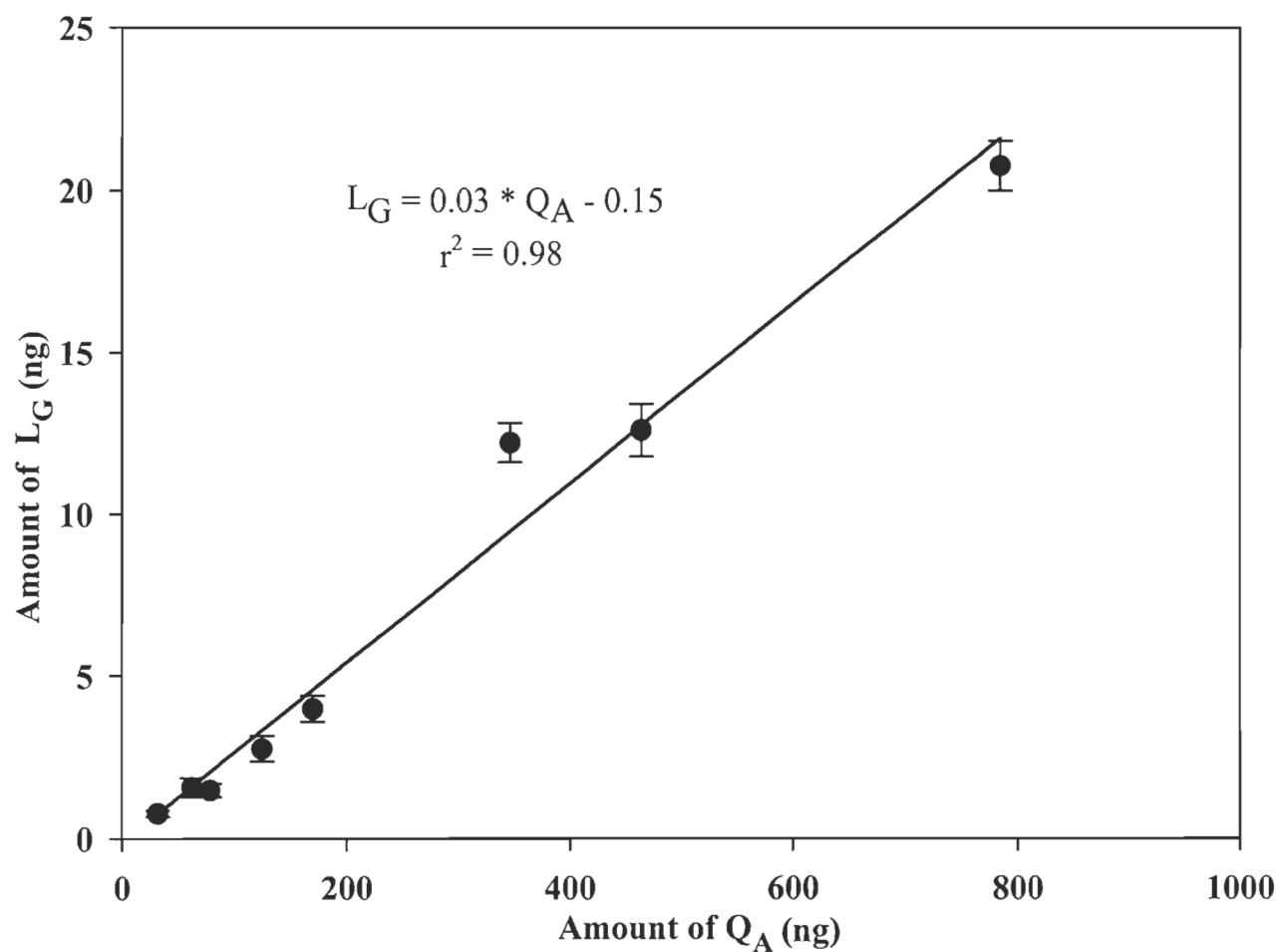


Figure 2.3 : Quantity of B7-1450 adsorbed on glass walls (L_G) as a function of the quantity of B7-1450 measured in the aqueous phase (Q_A). L_G was corrected for the evaporation loss.

2.3.3 Mass balance of B7-1450 in a reactor without and with sediment

Mass balance experiments were performed to validate the recovery of the B7-1450 from the sorption reactor. As shown in Table 2.1, the amount of B7-1450 recovered at the end of the experiments without sediment ranged from $94 \pm 1.5\%$ to $100 \pm 0.3\%$. Similarly, in the reactor containing sediment, $99 \pm 1.4\%$ of the added B7-1450 was recovered from the aqueous phase and sediment. These recoveries were independent of the quantity of B7-1450, between 25 and 1000 ng ($p = 0.15$), added to the reactor. These results show that the losses by evaporation and by adsorption on glassware were adequately evaluated and corrected in these experiments. Moreover, the mass conservation observed in these experiments suggests that the possible degradation of the B7-1450 by biodegradation or photodegradation is not relevant in this study.

2.3.4 Sediment to solution ratio

Selection of appropriate sediment to solution ratio is important to allow a significant sorption of B7-1450 to occur onto sediment, between 60 and 85%, and a detectable amount of B7-1450 remaining in the aqueous phase (OECD, 2000). Table 2.2 shows the percent of B7-1450 sorbed onto sediment as a function of the sediment to solution ratio. The amount of B7-1450 sorbed evolves from 46% to 98% as a function of the ratio selected. A low ratio of 1/1600 or 1/800 allows a limited sediment uptake, between 46 and 58%.

Table 2.1 : Recovery of B7-1450 added (Q_T) to a reactor without sediment (R) and with sediment (R_s)

Q_T^a (ng)	R (%)	R_s (%)
1000	100 (0.3) ^b	
400	97 (2.1)	99 (1.4)
200	99 (1.3)	
100	94 (1.5)	
25	96 (2.5)	

^a Quantity of B7-1450 added to the reactor; ^b Standard error (n = 3).

Table 2.2 : Percentage of B7-1450 sorbed onto sediment as a function of the sediment to solution ratio.

Sediment / solution ratio	Q_T^a (ng)	Percentage sorbed ^b (%)
1/40	200	98 (0.28)
1/60	80	90 (0.31)
1/400	1000	65 (0.22)
	390	68 (0.20)
	10	82 (0.41)
1/800	1000	48 (3.9)
	10	58 (1.7)
1/1600	80	46 (2.7)

^a Quantity of B7-1450 added to the reactor; ^b Value and (Standard error (n = 3))

The increase of the sediment/solution ratio to 1/60 or 1/40 results in an increase of the sorption of B7-1450 onto sediment up to 90 and 98%, respectively. With these relatively high sediment/solution ratios, it becomes difficult to measure B7-1450 in the aqueous phase, particularly if the amount of B7-1450 introduced in the reactor is small. A ratio of 1/400 (0.1 g of sediment in 40 mL of solution) appears a good compromise because it allows the sorption of 65 to 82% of the amount of B7-1450 added to the reactor. It also provides the detection of B7-1450 in the aqueous phase even if low quantities of this congener were added to the reactors.

2.3.5 Sorption equilibrium time

Using the sediment to solution ratio of 1/400, the sorption kinetics of the B7-1450 congener were assessed for a 566 h time period. Figure 2.4 presents the change of the amount of B7-1450 sorbed with time. The sorption of B7-1450 onto sediment was rapid within the initial 0.5 h followed by a gradual approach to the equilibrium between 0.5 h and 16.4 h. Afterwards, the sorbed amount of B7-1450 remained constant at 64% of the B7-1450 added to the batch reactor. Therefore, the determination of K_d and K_{oc} coefficients for the B7-1450 should be done with agitation time greater than 16.4 h. The fact that the amount of B7-1450 sorbed after 16.4 h and 566 h was not statistically different (t test, $p = 0.4$) suggests, once again, that the losses of B7-1450 due to degradation were not relevant within the time-frame of the sorption experiment. If abiotic or biological degradations were active in the batch reactor, the degraded amount of B7-1450 by these processes could be improperly interpreted as arising from the sorption onto sediment. These degradations, if present, should result in the overestimation of K_d values.

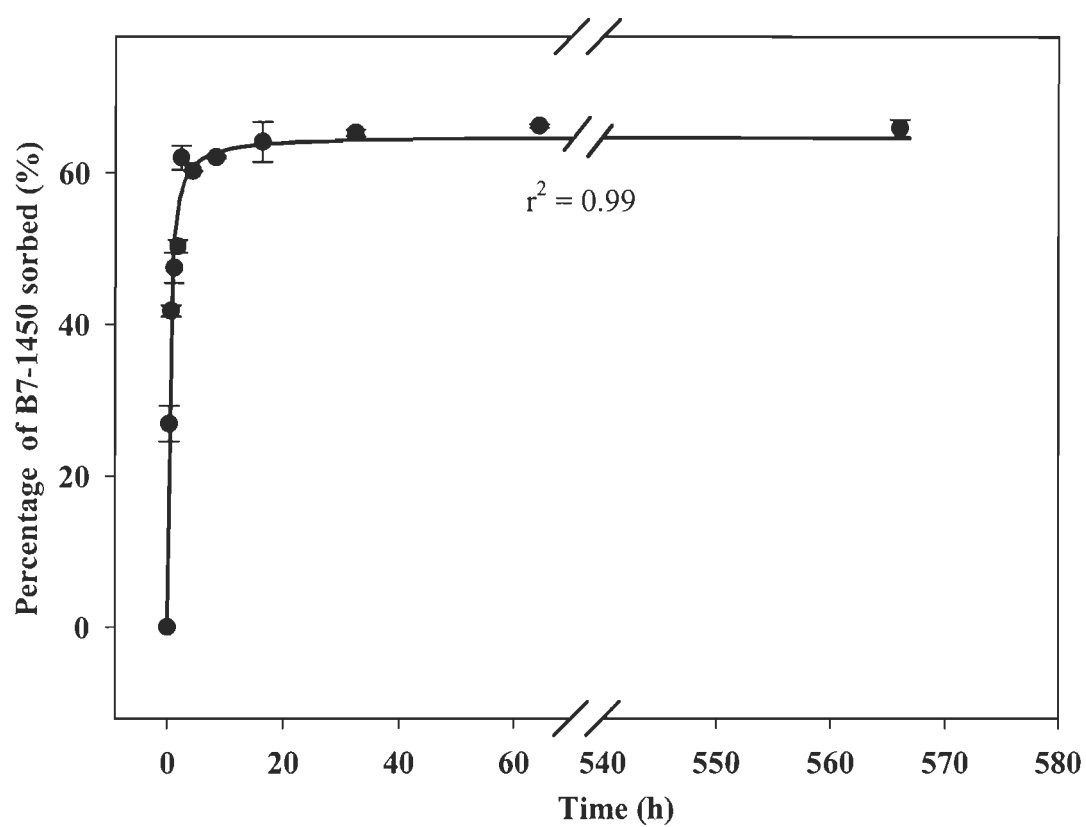


Figure 2.4 : Sorption kinetics of B7-1450 onto marine sediment corrected for glassware (L_G) and evaporation (L_E) losses.

2.3.6 Determination of K_d and K_{oc}

The solid/solution distribution coefficients, K_d , determined in this study ranged from 700 to 1300 (Table 2.3). These high values of K_d indicate that B7-1450 is strongly sorbed on GSL sediment. The highest K_d value was determined at the lowest quantity of B7-1450 added to the reactor (ANOVA, $p < 0.05$). This reflects a higher affinity of B7-1450 for sediment when the quantity of B7-1450 in the reactor is low. These results are in agreement with those reported for other HOC, such as PAH for which K_d increases appreciably as analyte concentration in solution decreases (Tremblay et al., 2005; Weber and Huang, 1996). Luthy et al. (1997) reported the presence of different sorption domains in the sediments or soils. These domains illustrate different affinities due to the interaction of the HOC with low or high-energy sites available on the solid surfaces (Pignatello et Xing 1996; Weber et Huang, 1996, Luthy et al., 1997). At low aqueous concentrations, the analytes are preferentially sorbed on high affinity but limited sites and show higher sorption coefficients. At high aqueous concentrations, the analytes are partitioned on low-affinity sites available on the sediment and K_d values decrease as observed for the B7-1450. The results indicate that it is meaningful to use a wide range of toxaphene concentrations, below the solubility value, to better understand its sorption behaviour. Mackay et al. (1997) estimated that the solubility of the technical toxaphene ranged from 400 to 3000 ng ml⁻¹. The highest B7-1450 concentration used in this study was 25 ng ml⁻¹, which is well below the aqueous solubility of technical toxaphene.

Table 2.3 : K_d and K_{oc} values for B7-1450

Q_T^a (ng)	Uncorrected K_d^b (mL/g)	Corrected K_d^b (mL/g)	Difference ^c (%)	$K_{oc}^{b,d}$ (mL/g)
1000	740 (65)	700 (55)	6.0	$3.5 (0.19) \times 10^4$
200	780 (88)	780 (78)	0.0	$3.9 (0.37) \times 10^4$
40	940 (55)	860 (56)	9.3	$4.3 (0.45) \times 10^4$
10	1800 (130)	1300 (99)	38	$6.5 (0.47) \times 10^4$

^a Quantity of B7-1450 added to the reactor^b Value and (Standard error (n = 3))^c Difference (%) = (uncorrected K_d – corrected K_d)/corrected K_d × 100^d Determined from corrected K_d

Table 2.3 shows that K_d of B7-1450 would be overestimated by up to 38 % if corrections were not made for losses due to glassware adsorption and evaporation. The overestimation is much more pronounced at low B7-1450 quantities (10 and 40 ng) compared to high B7-1450 quantities (200 and 1000 ng) added to the reactor. This reflects relatively higher losses of B7-1450 by evaporation for low-concentration samples and shows the importance of accurately assessing the low amounts of B7-1450 in the aqueous phase.

K_d values for a given HOC interacting with sediments or soils of variable contents of organic matter show only slight variations when the coefficients are normalised to organic carbon content of the sorbent (Wauchope et al., 2002). In the present study, K_{oc} values were calculated using corrected K_d values and the organic carbon content (2.0%) of the GSL sediment using the equation (2.8). As shown in Table 2.3, K_{oc} vary between 3.5×10^4 and 6.5×10^4 mL/g, which suggest that the B7-1450 has a strong affinity for sediments and could even be considered as immobile in soils or sediments because its $K_{oc} > 5 \times 10^3$ mL/g (McCall et al., 1980). To facilitate comparisons, it has been suggested to report the K_{oc} as an average value of the K_{oc} calculated at different concentrations (Weber and Huang, 1996) or as the value calculated at the equilibrium concentration of 1 ng ml^{-1} (Karapanagiotti et al., 2001). In this study, the average K_{oc} value was $4.5 \pm 0.7 \times 10^4$ mL/g and the K_{oc} determined at equilibrium concentration was 4.0×10^4 mL/g.

The K_{oc} values obtained for B7-1450 in this study are close to the highest value reported for technical toxaphene (LaMP, 2000, Wauchope et al., 1992). The B7-1450 K_{oc} values fall in the range of the K_{oc} values reported for other HOC such as PAH and PCB. For instance, K_{oc} values

of PAH onto suspended sediment from the GSL range from 2.5×10^4 to 4.5×10^4 mL/g (Tremblay et al., 2005) and K_{oc} values evaluated for the sorption of PCB congeners onto soils or sediments range from 3×10^3 to 10^6 mL/g (Saçan et al., 1996). Particularly, the K_{oc} for B7-1450 is similar to the K_{oc} of PCB-28 (2,4,4'-trichlorobiphenyl) onto soil (4.2×10^4 mL/g). Interestingly, this PCB congener has a K_{ow} value of 4×10^5 (Chiou et al., 1983), which is close to the reported K_{ow} values (1.6×10^5 to 3.2×10^5) of some heptachlorobornane congeners (Fisk et al., 1999).

2.4 Conclusion

The determination of sorption coefficients K_d and K_{oc} for B7-1450, used, as a model compound of toxaphene congeners found in sediments, requires an accurate estimation of the losses due to evaporation treatment and glassware adsorption during experiments. If these losses are not corrected, the K_d and K_{oc} values of B7-1450 could be overestimated, by up to 38%, particularly at low concentrations. The K_{oc} values reported in this study for the B7-1450 are the first experimental data obtained from batch sorption experiments for any individual toxaphene congener. These values, ranging from 3.5×10^4 to 6.5×10^4 mL/g, reveal the strong affinity of the heptachlorobornane congener B7-1450 for sediment.

2.5 Acknowledgements

We gratefully acknowledge the technical assistance of M. Noël and S. Trottier during the samples analyses. We thank the crew of the Coriolis II for assistance in collecting sediments. This work was supported by grants from Natural Sciences and Engineering Research Council of

Canada (Discovery and Ship Time programs) to J.-P.G. and scholarships from the Canadian International Development Agency PCBF (CIDA) to Y.D.S. The constructive comments from the Editor and two anonymous referees are gratefully acknowledged.

CHAPITRE 3

SORPTION AND DESORPTION BEHAVIOURS OF THE B7-1450 TOXAPHENE CONGENER ON MARINE SEDIMENT

Yousseuf Djibril Soubaneh, Jean-Pierre Gagné, Michel Lebeuf, Bruno Gouteux et Vladimir Nikiforov

Abstract

Sorption and desorption processes are important parameters affecting the mobility, availability and fate of the toxaphene in aquatic systems. The sorption and desorption behaviours of the B7-1450 on sediments was studied under different temperature and salinity conditions. The data were fitted to different sorption models to (1) characterize sorption behaviours of B7-1450 on sediment as a function of time, (2) determine B7-1450 sorption coefficients and (3) evaluate the B7-1450 fractions sequestered (entrapped) on sediment from the hysteresis process. Sorption and desorption kinetics reached the equilibrium over a short period of time (984 min.). The results indicate a more important entrapment of B7-1450 by sediment at the initial contact time comparatively to the equilibrium condition. High sorption coefficients of the B7-1450 were observed with values ranging from 3.2×10^4 to 6.0×10^4 mL/g for K_{oc} and from 560 to 1100 mL/g for K_d within experimental conditions used. The B7-1450 was entrapped on the sediment

three times more at low salinity (1 psu) than at high salinity (30 psu). The data showed an increase of B7-1450 sorption coefficients with the salinity. It was also observed that the B7-1450 sorption on the sediment was inversely correlated to the temperature. The results showed also higher sorption coefficients at low B7-1450 concentrations under all experimental conditions tested.

3.1 Introduction

The toxaphene has been one of the most widely used chlorinated pesticides and is among the 12 priority persistent organic pollutants (POPs) (Saleh, 1991; UNEP, 2001). The technical toxaphene is a complex mixture of several hundred chlorobornane and other chloroterpene congeners (Vetter et Oehme, 2000). Even though its use has been discontinued since three decades, residues of chlorobornanes were reported in water column, sediments and biological matrices of several ecosystems at significant levels (Vetter et Oehme, 2000; Gouteux et al., 2005, Muir et al., 2006). Heptachlorobornanes are predominantly present in sediments (25-55%). The B7-1450 congener, a heptachlorobornane, could account for 15-20% of all congeners detected in sediments (Pearson et al., 1997; Gewurtz et al., 2007). In contrast, relatively low levels of heptachlorobornanes were found in biological matrices (~ 15%) (Braekevelt et al., 2001; Muir et al., 2006).

The sorption and desorption of hydrophobic organic compounds (HOCs), such as B7-1450, on sediment are major processes changing their distribution and bioavailability in aquatic systems (Turner et Millward, 2002; Ju et Young, 2005). However, the sorptive behaviours of

toxaphene onto particulate matter have received very limited attention. To our knowledge, the sorption and desorption of specific congeners of toxaphene onto sediment or soils have never been reported.

Sorption/desorption isotherms studies are important instruments to determine the sorptive behaviours of B7-1450 onto sediment (Limousin al., 2007). The sorption isotherm allows to evaluate the sorption coefficients (K_d^S and K_{oc}) of HOCs on the sediment and to assess the affinity of HOCs for the sediment (Wauchope et al., 2002).

K_d^S results are not alone satisfactory for understanding the sorptive behaviours of HOCs on sediment (Limousin al., 2007). The desorption process allows to obtain the desorption coefficient (K_d^D). Differences between sorption and desorption allow to evaluate the HOCs fraction entrapped or sequestered in the sediment (Kan et al., 1998). These “irreversible sorption” phenomena, named hysteresis, have been explained as the result of the HOCs molecules sequestration in OM or MM meso-/ microporous structures (Kan et al., 1997; Chen et al., 2004).

Sorptive kinetic studies allow to assess sorptive behaviours of B7-1450 onto sediment in non-equilibrium conditions (Huang et al, 1996; Ran et al., 2005). The sorptive kinetics are useful to understand the behaviours of the sorbates onto the sediment as a function of time. The time dependence of solute phase distribution relationships (PDR) model was proposed to determine the time dependent sorption/desorption coefficients ($K_d^{S,D}(t)$) in non-equilibrium conditions (Huang et al., 1996). A PDR model comprises a measurement of the distribution of a solute

between an aqueous phase and a solid phase at a given time during the course of a sorption or desorption experiment. Under such period of time conditions, measured $K_d^D(t)$ values are greater than their respective $K_d^S(t)$ values and the (Huang et al, 1998). The hysteresis phenomena could be evaluated in such conditions.

The sorption and desorption studies could provide further insight into sorption mechanisms involving sedimentary organic matter (OM). In fact, the OM in sediment or soils could have rubbery and glassy states with different sorption behaviours (Luthy et al., 1997; Gunasekara et Xing, 2003). For instance, it was reported that the partition of HOCs, which occurred on low-energy sites sorption available on the rubbery OM fraction or on the MM fraction of the sediment, would be described by linear sorption behaviour (Gunasekara et Xing, 2003; Ran et al., 2003). In contrast, the glassy fraction of OM, more rigid, showed a nonlinear sorption of the HOCs due to limited high-energy sorption sites (Weber et al., 1992; Gunasekara et al., 2003). The overall sorption of sorbates is the sum of sorptions onto different fractions of the sediment.

Salinity and temperature can affect sorption/desorption behaviours of HOCs. These parameters are important to understand sorptive behaviours of toxaphene in estuarine systems, which are mixing zones for fresh riverine and coastal ocean water masses featuring gradients of salinity and temperature (Zhou et al., 1999, Turner et Rawling, 2001). An increase of the ionic strength of the water is known to decrease the water solubility of HOCs by a salting out effect and an enhancement of the sediment OM hydrophobicity (Means, 1995; Severtson et Banerjee,

1996; Tremblay et al., 2005). Thus, the interactions between HOCs and sediment could be improved (Turner et Rawling, 2001).

The increase of temperature enhances the water solubility of HOCs reducing their sorption onto sediment (Whitehouse, 1984; Zhao et al., 2003). At elevated temperature, above OM glass transition temperature, the sediment OM could become more flexible (LeBoeuf et Weber, 1997; Huang et Weber, 1997a) and sorption capacity of sediment may decline (Gunasekara et Xing, 2003).

The aim of this work was to study the sorption behaviours of the B7-1450 toxaphene congener on a marine sediment. More specifically, an emphasis was placed on : (1) the examination of sorption and desorption of the B7-1450 under non-equilibrium conditions; (2) the characterisation of the sorption and desorption isotherms using sorption models; (3) the investigation of salinity and temperature effects on the sorption/desorption parameters of B7-1450 within a range of concentrations.

3.2 Materials and methods

3.2.1 Sorbent

Surface sediment, used as suspended particulate matter (SPM), was collected with a Hessler-type box corer in the Gulf of St. Lawrence (GSL) (Canada) (49°24.0' N; 64°44.8' W, depth: 386m). The first 5 cm of the core were sampled and dried with a Labconco 7753 Freeze

Dry System. The particles size of the GSL sediment was measured (Table 3.1) using a Beckman Coulter LS 13320 and the elemental composition was determined using CHNO analyser (Costech 4010). Particulate humic substances (fulvic acids, humic acids and humin) were obtained by extracting the sediment using the method adopted by the International Humic Substances Society (Swift, 1996), including a pre-treatment in 0.1 M HCl and two extractions in 0.1 M NaOH under nitrogen. The extracted humic substances were freeze-dried and stored in a dessicator with drierite (CaSO₄). Analysis of organochlorine compound contents of the sediment showed levels below detection limits of B7-1450 (< 3.4 ng g⁻¹ dry weight), PCB-55 and PCB-171 congeners (< 0.2 ng g⁻¹ dry weight).

3.2.2 Sorbate and Chemicals

The toxaphene congener, 2-*exo*,3-*endo*,5-*exo*,8,9,10,10-heptachlorobornane, B7-1450, was prepared and purified according to the procedure of Nikiforov et al. (1995) and described elsewhere (Soubaneh et al., 2008). The synthesised B7-1450 had a purity greater than 98% as determined by gas chromatography (GC).

Table 3.1 : Selected properties of the Gulf of St-Lawrence sediment.

Clay (%)	6.5
Silt (%)	81.3
Sand (%)	12.2
C (%) ^a	2.0
C/N	8.8
O/C	0.9
H/C	1.6
(O+N)/C ^b	1.4
Fulvic acids ^c	10.3
Humic acids ^c	4.0
Humin ^c	25.9

^a organic carbon, ^b Polarity index, ^c Humic substances (mg/g of sediment),

Chemicals used in this work were reagent grade or better. An electrolyte solution (pH 8.2, salinity of 30 psu) was freshly prepared according to Millero (1996) and diluted at the appropriate salinity. The *n*-hexane, acetone (Fisher Scientific, Canada) and methanol (EMD Chemical Inc, Canada) were HPLC-GC grade. Anhydrous sodium sulphate (Anachemia Science, Canada), sodium chloride, potassium chloride (Mat Laboratory, Canada), calcium chloride and sodium bicarbonate (Fisher Scientific, Canada) had a purity of 99% or higher.

Polychlorinated biphenyls (PCB), IUPAC no. 55 (PCB-55) and IUPAC no. 171 (PCB-171) were purchased from Cambridge Isotope Laboratory Inc (USA) and had a purity of 99%. PCB-55 and PCB-171 solutions in *n*-hexane were used as recovery and quantification standards, respectively. The PCB-55 was used to evaluate losses due to evaporation occurring during analytical treatment as described in a previous work (Soubaneh et al., 2008).

3.2.3 Sorptive kinetics studies

The sorptive experiments of the B7-1450 on GSL sediment were conducted using glass centrifuge bottles sealed with Teflon-lined screw caps as sorption reactors. To achieve significant congener sorption on sediment (60-80%) and detectable amounts in the aqueous phase, the reactors were filled with 40 mL of electrolyte solution and 0.1 g of sediment. The mixtures were horizontally stirred on an orbital agitator (New Brunswick Scientific, Classic C₁) at 120 rpm, for 1 h to homogenize and wet the sediment.

Sorption kinetics measurements were performed by spiking 40 μL of B7-1450 in methanol in the homogenized mixture to produce an initial concentration (C_i) of 9.5 ng/mL. The sorption reactors were shaken in darkness at $20 \pm 1^\circ\text{C}$ for various periods of time ranging from 34 min. to 7 d. At the end of each agitation period, vials were centrifuged at 3200 rpm for 20 min (IEC, Centra-CL3 Centrifuge, Thermo Electron Corporation, USA) and a precise volume of the supernatant was recovered and extracted with *n*-hexane. The extracts were dried with Na_2SO_4 , combined, spiked with PCB-55, evaporated, analysed by GC-ECD and corrected for losses as described in a previous work (Soubaneh et al., 2008). The B7-1450 amount sorbed on the sorbent was determined after correcting for B7-1450 amounts remaining in the aqueous phase collected with the sediment.

Desorption kinetics measurements were conducted using the single-cycle decant-refill technique (Huang et al., 1998; OECD, 2000). In these experiments, fixed amounts of sediment and B7-1450 were interacted in electrolyte solution for specific time periods. After these times, supernatants were removed and replaced by the same volume of new electrolyte solution without B7-1450. The mixtures were shaken in darkness at $20 \pm 1^\circ\text{C}$ to assess the desorption of each reactor at the same time periods than sorption kinetic measurements. At the end of agitation, the reactors were centrifuged and the supernatant recovered and extracted with *n*-hexane. The extracts were treated and analysed and corrected for losses as described for the sorption kinetic measurements. The B7-1450 amount desorbed from the sorbent was determined after correcting for B7-1450 amounts remaining in both aqueous phases collected with the sediment in sorption and desorption kinetic measurements.

3.2.4 Sorptive isotherm studies

Sorption isotherm experiments were carried out, in triplicate, over a range of initial concentrations greater than two orders of magnitude. The reactors were filled with 0.1 g of sorbent and 40 mL of the electrolyte solution (salinity 30 or 1 psu) before the addition of the B7-1450 solution. The initial concentrations (C_i) of B7-1450 ranged from 0.25 to 50 ng/mL. The reactors were shaken in darkness for an equilibrium time of 25 h in a temperature controlled room ($20 \pm 1^\circ\text{C}$). After the contact period, the reactors were centrifuged at 3200 rpm. A precise volume of the supernatant was decanted and extracted with *n*-hexane. The extracts were dried, combined, spiked with PCB-55, evaporated, analysed by GC-ECD and corrected for losses to determine the B7-1450 in solution. The sorption isotherms obtained under different conditions were named $\text{IST}_{20;1}$, $\text{IST}_{20;30}$ and $\text{IST}_{2;30}$. $\text{IST}_{20;1}$ was obtained at 20°C and 1 psu, $\text{IST}_{20;30}$ at 20°C and 30 psu and $\text{IST}_{2;30}$ at 2°C and 30 psu, respectively.

Desorption isotherm experiments were induced by replacing, in the vials, a volume of new electrolyte solution without B7-1450 corresponding to the previously recovered volume after sorption experiments. The refilled reactors were shaken for 25 h. Desorption isotherms were obtained under the same conditions (temperature, salinity) that their corresponding sorption isotherms. At the end of the incubation period, the supernatant was decanted and extrated with *n*-hexane. The extracts were dried, combined, spiked with PCB-55, evaporated and analysed by GC-ECD as described above to determine B7-1450 in solution.

To evaluate the dissolved organic carbon (DOC) from the sediment during the sorption experiments, sorption reactors were filled with 40 mL of electrolyte solution (with a salinity of 1 or 30 psu) and 0.1 g of sediment. The mixtures were horizontally agitated for 25 h on an orbital agitator at 120 rpm and sorption reactors were centrifuged at 3200 rpm. Then, supernatants were decanted and analysed with a Shimadzu TOC-5050 analyser.

3.2.5 Extraction and quantification

Extraction and quantification methods were previously described (Soubaneh et al., 2008). Briefly, the B7-1450 in aqueous supernatants was extracted three times with 5 mL of *n*-hexane using vortex agitation (2 min). At each step, the overlying *n*-hexane phase were carefully removed, combined, dried with Na₂SO₄ and concentrated under gentle stream of nitrogen. The concentrated extracts were quantified using a GC-ECD system (Varian 3600 gas chromatograph equipped with an electronic capture detector (⁶³Ni)). Separation was accomplished using a DB-5MS (30.0 m × 0.25 mm × 0.25 μm) capillary column. The amount of B7-1450 sorbed on sediment was determined by the difference between the amount of solutes initially added in the reactor and the amount remaining in the solution after correction for losses.

3.2.6 Sorption models and data treatments

To examine sorptive behaviours of the B7-1450 on the sediment in non-equilibrium conditions, sorption/desorption kinetics data of the B7-1450 were treated using the time-

dependent PDR model (Huang et al., 1996). The kinetics data were fitted to the PDR coefficient for sorption or desorption ($K_d^{S,D}(t)$) (Huang et al., 1996) as follows:

$$K_d^{S,D}(t) = \frac{q(t)}{C(t)} \quad (3.1)$$

In this equation, $q(t)$ and $C(t)$ are time dependent solid-phase and aqueous phase B7-1450 concentrations, expressed respectively in ng/g and ng/mL.

The time-dependent apparent hysteresis index, AHI(t) (Huang et al., 1998; Lisan et Bhandari, 2003), could be used to describe the B7-1450 amount entrapped in the sediment in non equilibrium conditions.

$$AHI(t) = \frac{q_t^D - q_t^S}{q_t^S} \Big|_{C_t} \quad (3.2)$$

Where q_t^S and q_t^D are solid-phase concentrations of the sorbate obtained from sorption and desorption PDRs, respectively for the aqueous phase concentration (C_t) at which the AHI (t) is determined.

Sorption/desorption isotherms can be described with sorption models to quantify and mechanistically explain the distribution of HOCs between aqueous phase and sediment (Hang et al. 2003). Sorptive behaviours of HOCs sorbent could illustrate partition sorption due to sorbent OM (Chiou, 2002). Sorption/desorption isotherms can be described with the linear model of the equation 3.3.

$$q_e = K_d^{S,D} C_e, \quad (3.3)$$

where q_e (ng/g) denotes the equilibrium concentration of sorbate on the sediment; C_e (ng/mL) is the sorbate concentration in solution at equilibrium and $K_d^{S,D}$ (mL/g) is the distribution coefficient for sorption or desorption.

The sorptive process of HOCs on a heterogeneous geosorbent, such as sediment, has been found to be complex. Therefore, several sorption models have been developed to describe this sorptive process (Zhou et al., 1998; Limousin et al., 2007). The isotherms data could be fitted to the Freundlich empirical model (equation 3.4) to obtain information on the sorption capacity of the sediment and on the degree of nonlinearity resulting from the heterogeneity of the energy sites of the sediment (Huang et al., 2003).

$$q_e = K_F^{S,D} C_e^n \quad (3.4)$$

This equation can be transformed into the form:

$$\log q_e = \log K_F^{S,D} + n \log C_e, \quad (3.5)$$

In the equation (3.5), q_e and C_e were the parameters described in the above model, $K_F^{S,D}$ (ng/g)/(ng/mL) ^{n} is the Freundlich sorption/desorption capacity and n represents the sites energy heterogeneity index available on the sediment (Schwarzenbach, 1993). $n < 1$ reflects that a limited number of specific high-affinity sorption sites were available on the sediment for the HOCs. $n = 1$ occurs with homogeneous sorption sites like occurring in partitioning process (Schwarzenbach, 1993).

The sorption isotherms data could also be fitted to the Langmuir model to have indicative information on the sorption capacity of the sediment if a majority of uniform energy sites are involved (Hang et al., 2003). The Langmuir model is:

$$q_e = \frac{Q_L b C_e}{1 + b C_e} \quad (3.6).$$

This equation can be transformed into the form:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_L} + \frac{1}{b C_e Q_L}, \quad (3.7)$$

where q_e and C_e have the same meaning as in the equation (3.3) and Q_L (ng/g) corresponds to surface adsorption capacity of the sediment. Q_L corresponds to the sorbate concentration adsorbed on the sorbent surfaces (Delle Site, 2001). b (mL/g) is the Langmuir constant related to the affinity of the sorbate for the solid (Zhou et al., 1998; Limoussin et al., 2007). Thus, a plot of $1/q_e$ versus $1/C_e$ could yield a straight line with an intercept of $1/Q_L$ and a slope of $1/(b*Q_L)$.

Usually, the K_d^D measured for an HOC desorption from sorbent, at equilibrium condition, is greater than the K_d^S measured for its subsequent sorption on the same sorbent. This phenomenon called apparent sorption-desorption hysteresis was determined at constant temperature for each sorbent-solute solution system using the Hysteresis Index (HI) defined by Huang and al. (1998).

$$\text{Hysteresis Index (HI)} = \frac{q_e^D - q_e^S}{q_e^S} \Big|_{T, C_e} \quad (3.8)$$

In this relation, q_e^S and q_e^D are the solid-phase sorbate concentrations for the sorption and single-cycle desorption experiments, respectively. The parameters T and C_e specify conditions of

constant temperature and residual aqueous phase concentration. The relationship (3.8) allows to assess a quantitative HI parameter evaluated with q_e^S and q_e^D at the same C_e and is suitable for convenience of comparison (Huang et al., 1998). The higher the value of HI is, the more soil or sediment will irreversibly bind organic contaminants that were sorbed from the solution. A zero or negative HI value indicates that the sorption/desorption hysteresis is statistically insignificant (He et al. 2006).

Usually, K_d^S and the fraction (%) of organic carbon content (f_{oc}) in the sediment are highly correlated (Kile et al., 1995). So, the carbon-normalised distribution coefficient (K_{oc}) can be expressed as follows:

$$K_{oc} = K_d^S / f_{oc} \quad (3.9)$$

In this study, K_{oc} values were calculated using K_d^S values and the f_{oc} (2.0%) determined for the GSL sediment for three different C_e levels from the Freundlich isotherms.

The standard molar free energy (ΔG^0) could be evaluated for HOCs sorption (Delle Site, 2001; He et al., 2006). Based on the Gibbs equation, the standard molar Gibbs free energy change is calculated with the relation (3.10).

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{oc}, \quad (3.10)$$

where R is the universal gas constant ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) and T is the absolute temperature (K).

All statistical analyses were performed using Statistica 6.0 and the original formulas (Zar, 1984) under Microsoft Excel 97. A linear regression procedure was used to fit the sorption or

desorption isotherms data collected for each sorbent-sorbate system to the three models described by equations (3.3), (3.5) and (3.7). Differences among slopes and intercepts of linear regression lines obtained with sorption models were assessed using an analysis of covariance (ANCOVA) (Zar, 1984). Differences among K_d values obtained for different initial concentrations of B7-1450 were estimated using a one-way analysis of variance (ANOVA). In all tests, the statistical significance was set at $\alpha = 0.05$.

3.3 Results and Discussion

3.3.1 Sediment properties

Table 3.1 presents the grain size distribution, the elemental composition and humic substances content of the sediment collected in the GSL. Table 3.1 illustrates a high content of silt (81%) of the sediment. The elemental analysis showed an organic carbon content of 2% and an atomic C/N ratio of 8.8, which indicated a relatively fresh and labile OM (Buffle, 1990). The analysis indicated also an atomic O/C ratio of 0.9, a polarity index, (O+N)/C, of 1.4 and an atomic H/C ratio of 1.6. These values are relatively high and suggest that the GSL sediment has relatively low aromaticity and relatively high polarity OM as described by Wang et al. (2005) for other sediments. This observation was supported by the presence of a larger amount of fulvic acids than humic acids on the GSL sediment (Table 3.1). Compared to the humic acids, fulvic acids are described as OM having higher carboxylic and phenolic groups contents and higher H/C and O/C ratios (Aiken et al., 1985).

3.3.2 Sorption and desorption kinetics

Sorption and desorption kinetics of B7-1450 by the GSL sediment for time periods of 10^4 min (~ 7 days) are plotted in the Figure 3.1 as time dependent distribution coefficient ($K_d(t)$) values versus time (t). The $K_d(t)$ values can be calculated using the time dependent PDR given by equation (3.1). Inspection of this figure reveals time dependent sorptive behaviours.

PDR $K_d^S(t)$ values increase with time for sorption. Changes in the $K_d^S(t)$ parameter occur in three stages: (i) an initiation stage; (ii) a logarithmic stage; and (iii) an apparent equilibrium stage. The initiation stage ($0 < t < 34$ min) exhibits a period, when the PDR has a linear form ($K_d^S(t) = 8.7*t$; $r^2 = 0.996$). Then, the $K_d^S(t)$ values increase in the logarithmic stage ($34 < t < 984$ min) as a function of logarithmic time ($K_d^S(t) = 138*\ln t - 197$; $r^2 = 0.997$). The sorption of the B7-1450 on the sediment was completed within 984 min. In the equilibrium stage, ($t > 984$ min), no sorption change was observed. The $K_d^S(t)$ value observed after 10^4 min was not statistically different from the $K_d^S(t)$ value at $t = 984$ min (t test, $p = 0.4$) and suggest that sorption sites were saturated.

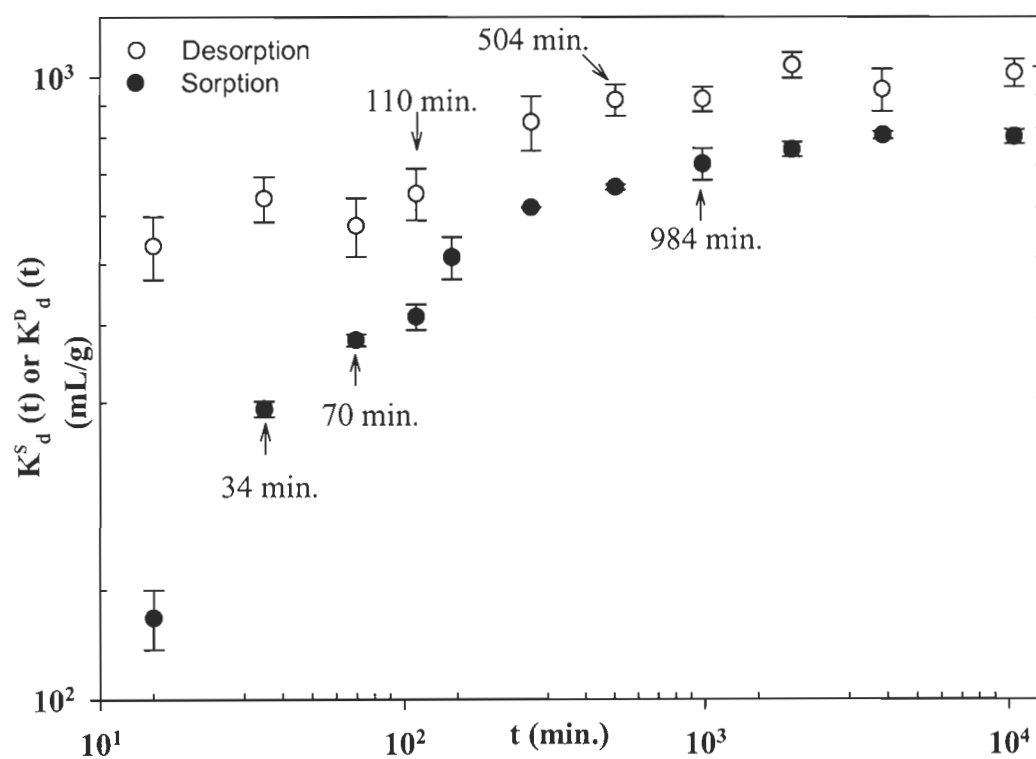


Figure 3.1: Changes of dependent distribution coefficients of sorption ($K_d^S(t)$) and desorption ($K_d^D(t)$) of the B7-1450 with time.

PDR $K_d^D(t)$ values increase with the time, but changes illustrate fewer variations for desorption coefficients than its corresponding sorption (Figure 3.1). However, as for sorption, a three desorption stages can be observed. The $K_d^D(t)$ values show first a similar desorption ($15 \text{ min} < t < 70 \text{ min}$; $K_d^D = 584 \pm 60$) followed by linear fit ($r^2 = 0.997$; $K_d^D(t) = 0.6 \cdot t + 600$) stage ($110 < t < 504 \text{ min}$) and demonstrate finally an equilibrium stage ($t > 584 \text{ min}$).

The changes of the PDR $K_d^{D,S}(t)$ values for both sorption and desorption suggest that the B7-1450 accesses to different sorption domains on the GSL sediment. These patterns were reported for several HOCs sorption on sediments or soils (Weber et Huang, 1996; Ran et al., 2005). The existence of discrete sediment components (exposed inorganic surfaces and rubbery/glassy OM) is invoked to explain the observed $K_d^D(t)$ changes (Weber et Huang, 1996). Cornelissen et al. (1997) demonstrated that the desorption process of HOCs in sediment/soils exhibit similar behaviour to its sorption uptake. For instance, a fast sorption rate will be followed by a fast desorption and a slow sorption by a slow desorption, due to the HOC molecules diffusing in the sediments or soils (Hulscher et Cornelissen, 1996; Cornelissen et al., 1997).

The relatively short periods of time (984 min.) required to reach sorption and desorption equilibria onto the GSL sediment suggest that the B7-1450 sorption may occur mainly on external sorption sites as reported for other sorbate-sorbent system (Pignatello et Xing, 1996). The diffusion of the B7-1450 within the GSL sediment may be retarded and did not significantly affects the overall sorptive kinetics or time to reach equilibrium (Huang et al., 1996). HOCs

diffusion within geosorbent could induce long equilibrium time, above 40 days, as observed by Ran et al. (2005) during the PDR measurements of other HOCs.

Using equation (3.2), the apparent time-dependant hysteresis $AHI(t)$ was determined at different contact times as shown in the Figure 3.2. Results showed that $AHI(t)$ values, ranging from 0.44 ($t = 15$ min) to 0.26 ($t = 984$ h), decreased with the contact time. The high $AHI(t)$ values (from 0.44 to 0.39) observed during the first stage ($t = 15$ to 110 min) of the desorption process (Figure 3.2), suggest a more important sequestration of B7-1450 by the sediment comparatively to that observed (0.34 to 0.26) at the equilibrium time ($t > 984$ h). This behaviour suggested that the B7-1450 could be sorbed on the high affinity sites available on the OM or MM of the GSL sediment, as reported for other HOCs such as phenanthrene (Weber et Huang, 1996). High-energy, but limited, adsorption sites could be available on the OM. Hole-filling domains (meso-/micropore systems), in which the B7-1450 could be entrapped, may be also available on MM (Pignatello et Xing, 1996; He et al., 2006). Furthermore, the HOCs are known to bind tightly to “small size” particles, especially to the clay fraction, which results in large surface area-to-mass ratios (Guerin, 1999; Kwok et Loh, 2003). As shown in the Table 3.1, the GSL sediment used had significant fine particles (clay, silt), which may effectively contribute to the sorption and sequestration of the B7-1450.

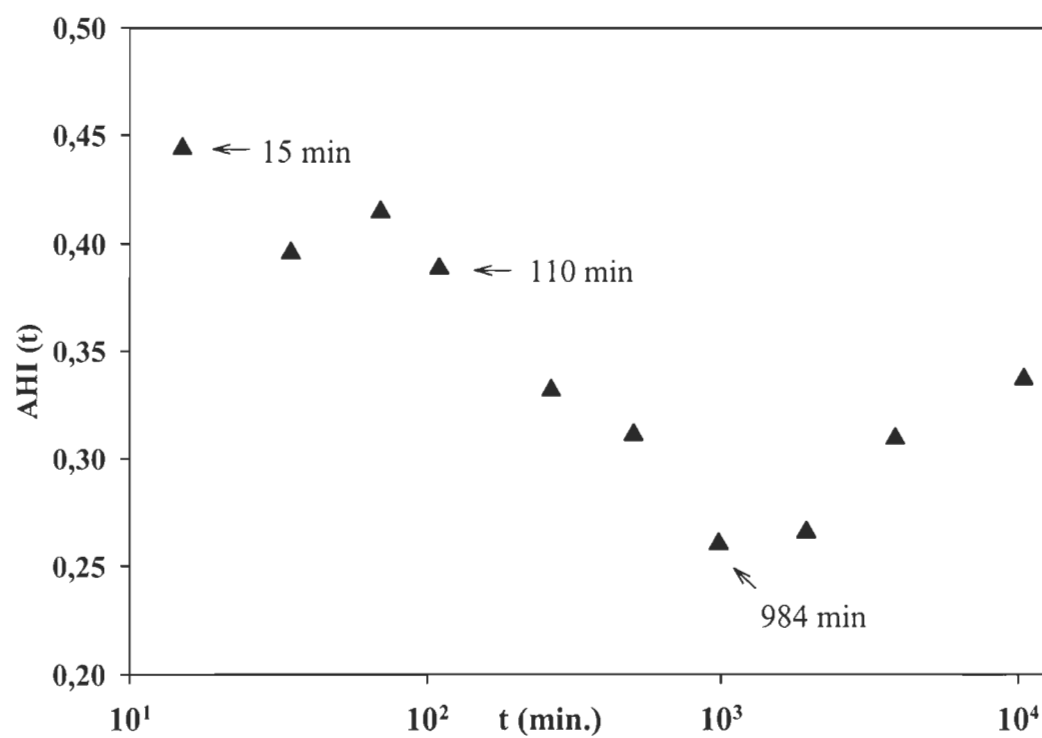


Figure 3.2 : Changes in the time dependent hysteresis index ($AHI(t)$) of the B7-1450 on GSL sediment.

The changes of the AHI (t), from 0.44 to 0.26, suggest that the B7-1450 has access to different sorption domains on the GSL sediment with the time. For instance, the increase of the AHI(t) values, from 0.26 to 0.34, (Figure 3.2), in the equilibrium phase ($t > 984$ h) indicated that more amount of B7-1450 was sequestered on the sediment with the time. This result demonstrated that a long contact time is needed for the HOCs molecules to access to different sorption domains associated with the sediment aggregates according to results obtained by Weber et Huang (1996) for other HOCs.

3.3.3 Sorption /desorption isotherms and hysteresis

The sorption and desorption isotherms of the B7-1450 congener were obtained at equilibrium conditions using C_i ranging from 0.25 to 50 ng/mL. The sorption and desorption experimental data were fitted to three models (equations (3.3), (3.5) and (3.7)) to describe the sorptive behaviours of the B7-1450. The isotherm parameters were reported in Table 3.2.

Table 3.2 : Freundlich, linear and Langmuir sorption/desorption isotherm parameters at different temperatures and salinities as well as the Hysteresis index (HI) of the B7-1450 on GSL sediment.

	Freundlich model				linear model				Langmuir model			
	Parameters	IST _{20;1} ^a	IST _{20;30} ^a	IST _{2;30} ^a	Parameters	IST _{20;1}	IST _{20;30}	IST _{2;30}	Parameters	IST _{20;1}	IST _{20;30}	IST _{2;30}
Sorption	Log K _F ^{S b}	2.83 (0.02) ^f	2.96 (0.011)	3.07 (0.01)	K _d ^S (mL/g)	560 (12)	900 (7)	1100 (8)	Q _L (μg/g)	0.89 (0.13)	1.44 (0.23)	6.90 (0.30)
	<i>n</i>	0.967 (0.012)	0.954 (0.016)	0.983 (0.005)					<i>b</i> (mL/mg)	1.25 (0.06)	0.97 (0.02)	0.20 (0.01)
	r ²	0.997	0.995	0.998	r ²	0.928	0.986	0.985	r ²	0.979	0.900	0.995
	Z ^c	14	15	15	Z	14	15	15	Z	14	15	15
	K _{oc} (mL/g)	C _e ^c = 0.1	37000	50000								
		C _e = 1	34000	47000								
		C _e = 10	32000	43000								
Desorption	Log K _F ^{D b}	3.10 (0.02)	3.07 (0.02)	3.32 (0.01)	K _d ^D (mL/g)	1100 (25)	1100 (21)	2100 (9)				
	<i>n</i>	0.986 (0.010)	0.960 (0.011)	0.985 (0.007)								
	r ²	0.998	0.999	0.998	r ²	0.920	0.941	0.996				
	Z	14	15	15	Z	14	15	15				
	HI ^g	C _e = 0.1	0.65	0.25								
		C _e = 1	0.77	0.23								
		C _e = 5.5	0.78	0.31								

^a Sorption desorption isotherms : IST_{20;1} (20°C and 1 psu), IST_{20;30} (20°C and 30 psu), IST_{2;30} (2°C and 30 psu); ^b K_F (ng/g)/(ng/mL)ⁿ; ^c Number of observations; ^d Calculated from the Freundlich isotherm and the reported *f* (%); ^e Concentration (ng/mL); ^f Mean and (Standard error (n = 3)); ^g Hysteresis index.

The r^2 values, computed by linear regression for the three models, showed a better fit to the Freundlich model ($0.995 \leq r^2 \leq 0.999$), irrespective of experimental conditions, compared to the linear and Langmuir models. This observation indicates that the basic assumptions of the Freundlich model (a logarithmic distribution of free sorption sites) better described the sorption of B7-1450 on the GSL sediment than those of the linear model (no limitation of the HOCs sorption for the sorption sites of homogenous energy) and Langmuir model (limited surface sorption sites with constant energy values) in the range of concentrations studied (Chiou et al., 1983; Huang et al., 2003). This result is realistic regarding the known heterogeneity of natural sediment.

3.3.3.1 Langmuir model

The Langmuir model fit ($r^2 = 0.995$) was better for $IST_{2;30}$ than for $IST_{20;1}$ ($r^2 = 0.979$) and for $IST_{20;30}$ ($r^2 = 0.900$). Because of the uniform sorption energy assumed for all the adsorption sites in the sediment/soil matrix, the Langmuir model has been proved to be not appropriate in many cases, especially when the sorbents are sediments or soils (Chen et al., 2007). Nevertheless, Q_L values can give information on the number of adsorption sites occupied by B7-1450 on the GSL sediment. Q_L values were 6.90, 1.44, and 0.89 $\mu\text{g/g}$ for $IST_{2;30}$, $IST_{20;30}$, and $IST_{20;1}$, respectively. Adsorption sites appear much more abundant under the $IST_{2;30}$ isotherm conditions compared to $IST_{20;30}$ and $IST_{20;1}$, suggesting the number of sorption sites is dependent on experimental conditions used as reported by Pikaar et al. (2006).

3.3.3.2 Linear and Freundlich models

The linear model fit (r^2) was between 0.941 and 0.996 for the sorption and desorption isotherm data for IST_{20;30} and IST_{2;30} (Table 3.2). For the IST_{20;1} isotherm, the fit was from 0.928 to 0.920. K_d^S values, ranging from 560 to 1100 mL/g, was obtained for all isotherms with the linear model. These suggest a relatively high affinity ($K_d^S > 100$ mL/g) of the B7-1450 for the GSL sediments as reported for HOCs (Wauchope et al., 2002).

The carbon-normalised distribution coefficient (K_{oc}) values of the B7-1450 were calculated at three different levels ($C_e = 0.1, 1, 10$ ng/mL) (Table 3.2) from their respective Freundlich model parameters (q_e and C_e) and the f_{oc} (Yu et al., 2006) to facilitate direct comparison of sorption affinities among isotherms. As shown in Table 3.2, there is a decreasing trend of K_{oc} values with increasing equilibrium concentration of the solute in the aqueous phase as observed in other studies (Karapanagiotti et al., 2001, Weber et Huang, 1996). At low concentration, a larger proportion of the solute was sorbed on the high-affinity sorption sites available on the sediment while low-energy sites were mostly involved at high concentrations as reported for others HOCs (Karapanagiotti et al., 2001, He et al., 2006).

The K_{oc} values calculated (Table 3.2) for isotherms, ranging from 3.2×10^4 to 6.0×10^4 mL/g, indicate a strong binding of the B7-1450 to the GSL sediment comparatively to the K_{oc} values reported (340 to 2×10^4 mL/g) for the sorption of five PAHs and chlorinated benzene

compounds (Xia et Ball, 1999). According to Wauchope et al. (2002), B7-1450 could be considered as immobile in GSL sediment because its K_{oc} is superior to 5×10^3 mL/g ($K_d^S > 0.1 \times 10^3$ mL/g). In addition, K_{oc} values of B7-1450 is very similar to the K_{oc} of the PCB-28 congener (2,4,4'-trichlorobiphenyl) onto soil (4.2×10^4 mL/g) which had a K_{ow} (4.2×10^5 mL/g) close to the reported K_{ow} values (1.6×10^5 to 3.2×10^5) of some heptachlorobornane congeners (Chiou et al., 1983; Fisk et al., 1999). The PCB-28 is a congener of PCBs found in the sediments (Granmo et al., 2000) as for the B7-1450.

The B7-1450 K_{oc} values can be used to evaluate the standard molar free energy (ΔG^0) using equation (3.10). The average ΔG^0 values calculated for $IST_{20;1}$, $IST_{20;30}$ and $IST_{2;30}$ isotherms varied between - 26 and - 25 kJ mol⁻¹. These negative values mean that the B7-1450 sorption processes onto GSL sediment were spontaneous and that the sorption forces are strong enough to break the potential barrier between the aqueous and solid phases (He et al., 2006).

All sorption and desorption isotherms of the B7-1450 on the sediment were represented in the Figure 3.3. The Freundlich coefficients (n) for sorption are greater than 0.9 (but less than 1) and show overall linear sorption behaviour of the B7-1450 on the GSL sediment as discussed for other HOCs (Cornelissen et Gustafsson, 2004).

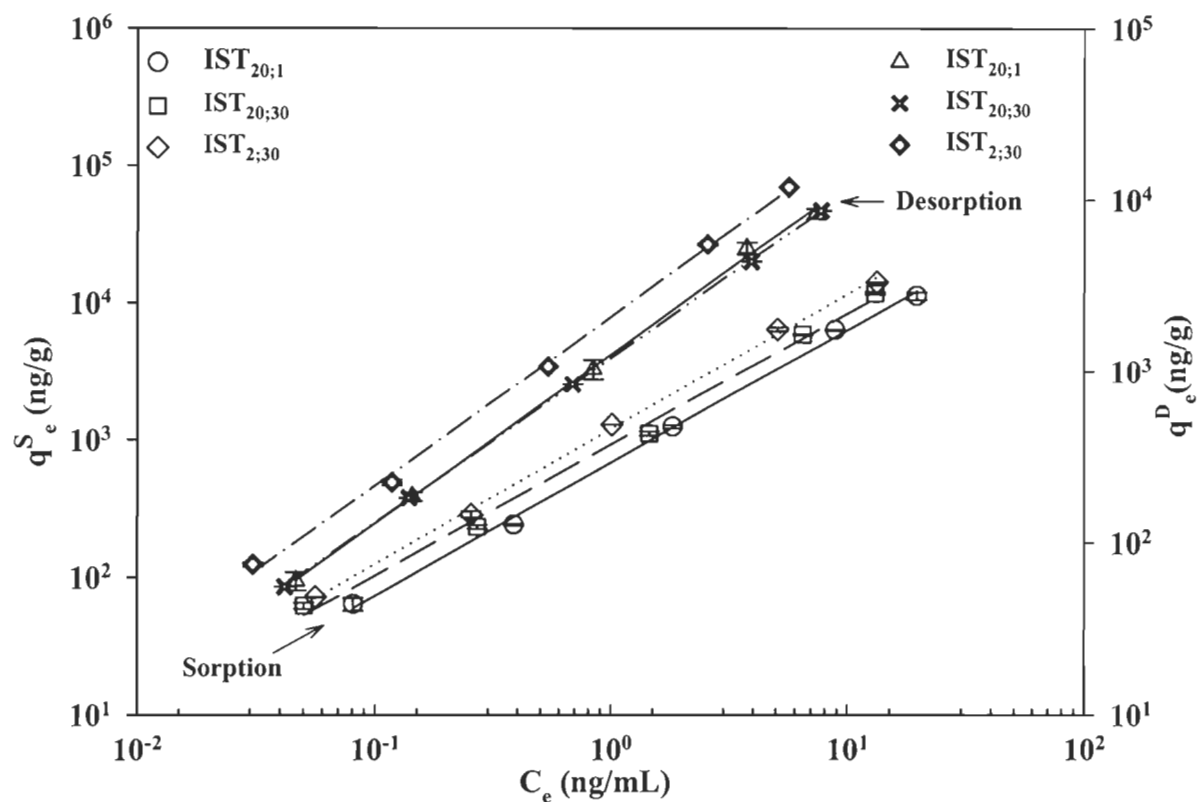


Figure 3.3 : Isotherms of sorption and desorption fitted to the Freundlich model for different medium conditions. The isotherm (IST) conditions are 20°C and 1 psu for the $IST_{20;1}$; 20°C and 30 psu for $IST_{20;30}$ and 2°C and 30 psu for $IST_{2;30}$.

The n values of sorption and desorption isotherms of the B7-1450 (Table 3.2) are not statistically different (ANCOVA, $p > 0.5$) for each experimental condition and suggest the presence of low-energy sorption sites on the sediment. Generally, the desorption isotherms were more linear than their respective sorption isotherms when high-energy sorption sites are available on the geosorbent as reported for other HOCs (Hang et al., 2003). However, K_F^D and K_d^D values of the B7-1450 are significantly greater than K_F^S and K_d^S , respectively, suggesting an hysteresis process. **This suggests** that the B7-1450 is entrapped in the GSL sediment. The B7-1450 may be sorbed in the meso-/or micropores of the MM and MO or entrapped in the MO by deformation of the sorbent structure (OM pores) by the solutes molecules during sorption (Gunasekara et Xing, 2003).

The hysteresis (HI) was quantified using equation (3.8) and ranged from 0.23 to 0.78 (Table 3.2). The sequestration of the B7-1450 by the GSL sediment increased when its equilibrium concentration increased. This behaviour is similar to other HOCs such as PAHs and organochlorines compounds (Huang et al., 1998b; Yu et al., 2006). The sequestration of B7-1450 on GSL sediment may result from: a) slow desorption rates, b) irreversible binding to specific sorption sites and c) sorbing molecule entrapment (Huang et al., 2003). Slow desorption were not observed during the desorption kinetics study of the B7-1450. Consequently, the hysteresis observed in this study may be attributed to irreversible sorption and entrapment (factors c and d). The B7-1450 may be strongly sorbed or entrapped on MM and MO meso-/micropore systems. Increase of the B7-1450 HI at high concentrations may result from a deformation of the sorbent

structure (OM pores) by the solutes molecules during sorption, resulting in the entrapment of sorbing molecules as reported for soil OM (Gunasekara et Xing, 2003).

3.3.4 Factors effects on sorption and desorption

The Figure 3.3 and the sorption parameters calculated in the Table 3.2 illustrated that the behaviours of sorption and desorption isotherms were affected by the experimental conditions used.

3.3.4.1 Effects of salinity

In the range of salinity tested, from 1 to 30 psu, the sorption of B7-1450 on sediment increases with increasing salinity of the medium as shown by K_d^S or K_{oc} values (Table 3.2) and $IST_{20;1}$ and $IST_{20;30}$ Freundlich isotherms in Figure 3.3. K_d^S values of the B7-1450 increase from 560 to 900 mL/g in the low salinity ($IST_{20;1}$) to high salinity ($IST_{20;30}$) conditions as shown in Table 3.2. Three factors could contribute to the enhancement of the B7-1450 sorption in this case. Firstly, the increase of salinity induces an increase of the ionic strength of the medium, which further causes a reduction of the solubility of the HOCs (Means, 1995; Severtson et Banerjee, 1996; Turner et Rawling, 2001). This phenomenon is known as salting out and is accompanied by an increase of the B7-1450 sorption on sediment as observed for other HOCs (Severtson et Banerjee, 1996; Turner et Rawling, 2001; Tremblay et al., 2005). Secondly, the enhancement of the ionic strength could reduce the anionic charges of the sediment OM (fulvic acids have higher

carboxylic and phenolic groups) and may increase the hydrophobic adsorption sites available on the sediment for the B7-1450 (Murphy et al., 1994; Turner et Rawling, 2001). Consequently, the B7-1450 interactions with the GSL sediment could be increased. Finally, the dissolved organic matter (DOM) in the media may affect the sorption of the B7-1450. This DOM is from OM of the GSL sediment. In fact, the OM in marine sediment is generally constituted by biopolymers (e.g. carbohydrates, lipids, protein, etc.) and geopolymers (humic substances) from phytoplankton, zooplankton and terrestrial detritus (Rashid, 1985). A part of the GSL sediment OM, such as fulvic and humic acids (Table 3.1), was dissolved in the sorption media during sorption experiments as observed for other marine sediment (Zhao et al., 2003). The increase of the salinity in the medium can salt out (precipitate) a part of the DOM present in the sorption reactor. The measurements of dissolved organic carbon (DOC) in the media showed that DOC decreased from 2.3 ± 0.1 to 1.4 ± 0.1 $\mu\text{g/mL}$ in $\text{IST}_{20;1}$ to $\text{IST}_{20;30}$ media when the salinity increased from 1 to 30 psu, respectively. Therefore, the salted out OM fraction could contribute to the increase of the sorption capacity of the GSL sediment. In this way, the B7-1450 could be sorbed more on the sediment when the salinity increases. The Q_L value observed in the seawater medium ($1.44 \mu\text{g/g}$) was greater than that at low salinity condition ($0.89 \mu\text{g/g}$), indicating an enhancement of the number of sorption sites occupied by B7-1450. This has been observed in a previous study (Zhao et al., 2003). Moreover, the constant related to the affinity, b , decreases from 1.25 to 0.97 with the increasing salinity. This result suggests that strength of the B7-1450 adsorption is affected by the ionic strength as reported for other HOCs (Wu et al., 2003).

Table 3.3 : Dissolved organic carbon (DOC) in the sorption reactor at low and high salinity conditions.

Mass of sediment (mg)	Volume of water (mL)	Experimental conditions	DOC ($\mu\text{g/mL}$)
100	40	20°C; 1 psu	2.3 (0.1) ^a
100	40	20°C; 30 psu	1.4 (0.1)

^aValue and (Standard error (n = 3))

The B7-1450 desorption was also affected by the salinity variation in the medium. The increase of salinity, from 1 to 30 psu, reduced the entrapped amount of B7-1450 on the sediment as measured by HI (Table 3.2). On average, HI showed that three times more B7-1450 were sequestered on GSL sediment at low salinity ($IST_{20;1}$) than in the seawater medium ($IST_{20;30}$). This results suggest that the mobility and availability of B7-1450 could be more important in marine system. Specific sorption sites as micro-/mesopore systems may play a role in the B7-1450 entrapment on the GSL sediment in freshwater medium. The increase of the salinity induce the precipitation of the DOM, which probably fills the micro-/mesopore systems. This could result in the reduction of the entrapment capacity of the GSL sediment.

3.3.4.2 Effects of temperature

The analysis of the $IST_{2;30}$ and $IST_{20;30}$ results (Table 3.2 and Figure 3.3), indicates that temperature had a significant influence on the sorption of the B7-1450 on GSL sediment. For instance, the Q_L values of B7-1450 decrease with increasing temperature from 2 to 20 °C. These results were in accordance to those observed for other sorption HOCs on marine sediment (Zhao et al., 2003). The Q_L variation of the B7-1450 was accompanied by an increase of the b parameter when the temperature increases as reported for other organic compounds (Pikaar et al., 2006). In fact, the increase of the b value from 0.20 to 0.97 mL/mg, when Q_L value decreases, supports an increase of the B7-1450 affinity for the GSL sediment. This result may be explained by an increase of adsorption sites energies available on the GSL sediment as observed for other organic

compounds (Koyuncu et al., 2007). K_{oc} decreases as the temperature increases and illustrates a reduction of the amount of B7-1450 sorbed on the sediment. These results may be explained by the increase of the solubility of B7-1450, such as for other HOCs (Whitehouse, 1984, Tremblay et al., 2005), when the temperature increases from the 2 to 20°C and induces less uptake of the B7-1450 on the sediment. The decreasing of the HOCs solubility contribute to the decreasing of K_{oc} when the temperature increase in the medium (Schwarzenbach et al., 1993, Zhao et al., 2003; Tremblay et al., 2005). The sorption capacity of GSL sediment may also be affected by a possible enhancement of the rubbery domain to the detriment of the rigid (glassy) domain of OM at high temperature. These behaviours probably lead to lower high-energy site availability on sediment OM above OM glass transition temperature (Leboeuf et Weber, 1997). It is known that the OM sorption capacity declines when more rubbery fraction is available (Gunasekara et Xing, 2003). Finally, the dissolvable OM part of the sediment may increase with increasing temperature and thus could induce a reduction of the sorption capacity of the GSL sediment (Burns et al., 1983). The DOM enhancement could favour the presence of the B7-1450 in the aqueous phase and lead to a reduction of the sorption coefficient, as reported for other HOCs (Lee et Kuo, 1999).

Desorption process showed a low HI index from 0.23 to 0.31 (IST_{20;30}), which illustrated weak entrapment of the B7-1450 on the GSL sediment when the temperature increases (Table 3.2). These results are in agreement with those reported for sediment with high rubbery OM and high atomic O/C ratio like the GSL sediment used in this work. It was reported that the sediment with high rubbery OM have lower HI values than the sediment constituted mainly of highly

glassy (rigid) OM (LeBoeuf et al., 2000). Additionally, it is known that the HI index decreases appreciably with the increase of the O/C atomic ratio (polarity) of the OM (Huang et al., 1997a). For an unknown reason, the B7-1450 sequestration observed in IST_{2,30} conditions was important (0.72-0.78). The possible enhancement of the rigid domain to the detriment of the rubbery domain of OM at low temperature could not explain all the sequestration observed.

3.3.4.3 Effects of concentrations on sorptive behaviours

K_d^S values obtained from measurements in a single reactor can be used to discuss the effect of B7-1450 initial concentration (C_i) on the sorption. K_d^D coefficients can be used to evaluate the effect of the B7-1450 solid-phase concentration (q^S) on the desorption process. The sorption coefficients were highest at low B7-1450 initial concentration (0.25 ng/mL) compared to relatively constant K_d^S with increasing C_i for the IST_{20,1} and IST_{20,30} conditions (Figure 3.4-A). The sorption sites, available on the GSL sediment, illustrate different affinities likely due to the interaction of the B7-1450 with high or low-energy sorption sites, at low and high B7-1450 concentrations, respectively. These observations were also reported for the sorption of other HOCs such as phenanthrene and pentachlorophenol compounds on sediments (Karapanagioti et al., 2001, He et al., 2006, Tremblay et al., 2005). These results indicate that it is important to use a wide range of toxaphene congener concentrations to better understand its sorption behaviour on sediment.

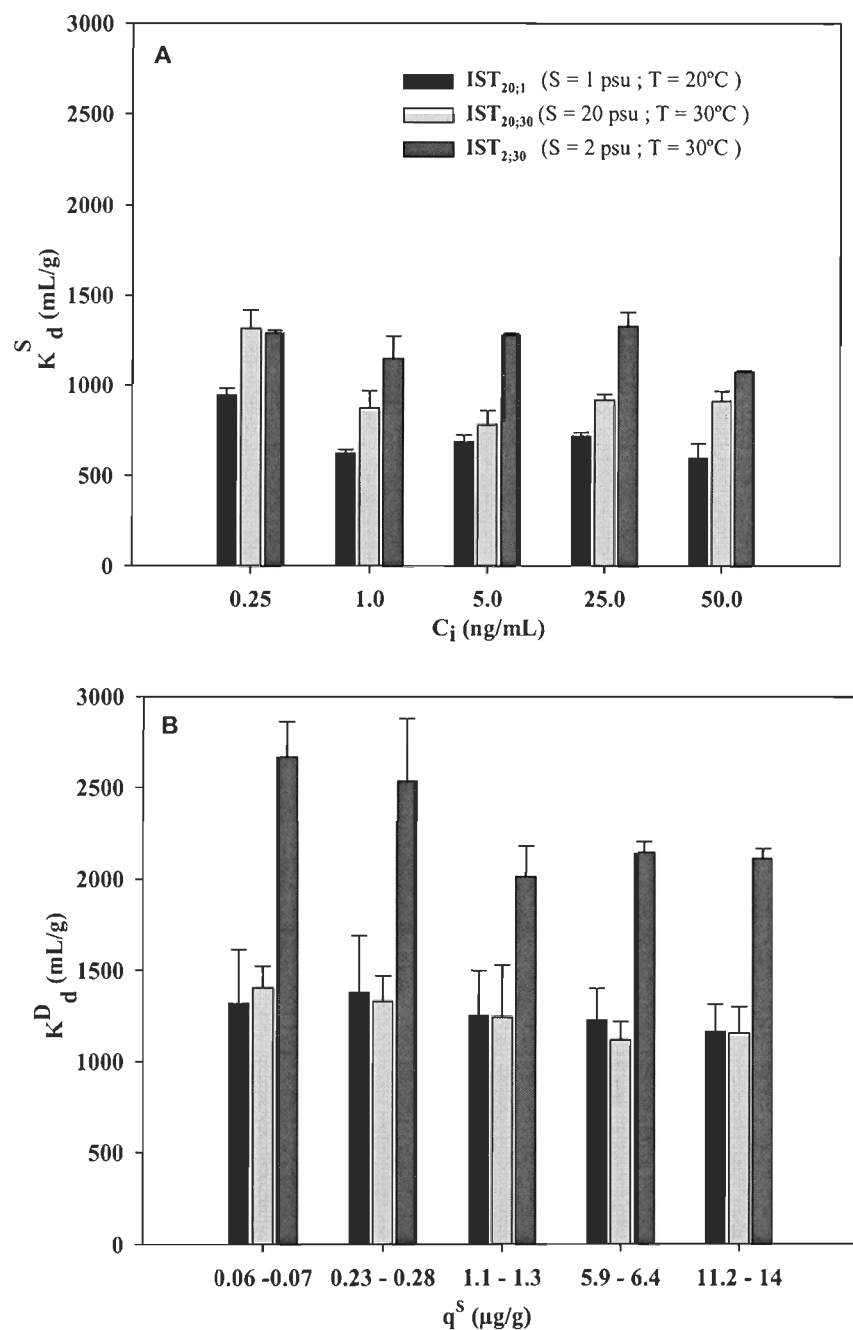


Figure 3.4 : Effect of B7-1450 (A) initial concentration (C_i) in solution on the sorption coefficients, K_d^S , and (B) sorbed concentrations on sediment (q^S) on desorption coefficients, K_d^D under different conditions of temperature and salinity. The conditions are 20°C and 1 psu for the IST_{20;1}; 20°C and 30 psu for IST_{20;30} and 2°C and 30 psu for IST_{2;30}.

The amount of B7-1450 sorbed on the sediment (q^s) had apparently no effect on the desorption coefficient of the solute for the $IST_{20;1}$ and $IST_{20;30}$ isotherms (Figure 3.4-B). However, the B7-1450 is significantly less desorbed from the sediment at low q^s (0.06-0.07 $\mu\text{g/g}$) than at high q^s (11.2-14 $\mu\text{g/g}$) for the $IST_{2;30}$ isotherm ($p < 0.05$). The probable presence of more rigid OM at low q^s due to low temperature (2°C), probably leads to a higher number of high sorption sites in the $IST_{2;30}$ isotherm comparatively to the $IST_{20;1}$ and $IST_{20;30}$ isotherms, as observed by Gunasekara et Xing (2003). This hypothesis was supported by the high sorption coefficients observed for the $IST_{2;30}$ irrespective of the B7-1450 C_i (Figure 3.4-A).

Our results showed that both sorption/desorption kinetics and isotherms are important parameters in determining the environmental fate of B7-1450 in aquatic systems. The strong sorption and hysteresis phenomenon observed for the B7-1450 under gradients of salinity and temperature contribute to a better understanding of the sorptive behaviours and distribution of heptachlorobornanes in the estuarine environment. Results indicated that the sequestration of the heptachlorobornane B7-1450 on GSL sediment are important in the cold marine conditions. These results are in agreement with the predominance of the heptachlorobornane in the sediments (Pearson et al., 1997; Brackevelt et al., 2001; Gewurtz et al., 2007).

3.4 Acknowledgements

We gratefully acknowledge the technical assistance of M. Noe'l and S. Trottier during the samples analyses. We thank the crew of the Coriolis II for assistance in collecting sediments. This work was supported by grants from Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (Discovery and Ship Time programs) to J.-P.G. and scholarships from the Canadian International Development Agency PCBF (CIDA) to Y.D.S. The constructive comments from the Editor and two anonymous referees are gratefully acknowledged.

CHAPITRE 4

SORPTIVE BEHAVIOURS OF TWO ENVIRONMENTALLY RELEVANT CONGENERS OF THE TOXAPHENE ON MARINE SEDIMENT

Youssef Djibril Soubaneh, Jean-Pierre Gagné, Michel Lebeuf, Bruno Gouteux et Vladimir Nikiforov

Abstract

Among all phenomena governing the mobility and availability of organic compounds such as toxaphene congeners in aquatic environments, the sorption and desorption processes on sediments play a key role. The sorptive behaviours of the B8-1413 and the B9-1679, two persistent toxaphene congeners found in marine biota and rarely detected in sediments, were studied for the first time on sediment through batch sorption experiments. Both B8-1413 and the B9-1679 losses by evaporation during analytical treatment steps and by adsorption on glassware were evaluated to up to 15% and 6.6%, respectively. Loss correction equations were established to accurately determine the sorption/desorption parameters. The study showed a similar sorption/desorption behaviours of the B8-1413 and the B9-1679 on a marine sediment from the Gulf of St. Lawrence with a strong sorption coefficient, K_{oc} , ranged from 1.5×10^5 to 2.1×10^5 mL/g. Moreover, the coexistence of congeners, B8-1413 and B9-1679, in the medium do not affect the entrapment and availability of each solute because of the lack of competition between

these congeners. The results showed that the B8-1413 and the B9-1679 were entrapped in the sediment twice less than the B7-1450, a toxaphene congener present in sediment matrices. This observation suggests a relatively important availability of the two studied congeners for the biological matrices from the water. Moreover, this result could explain the absence of the B8-1413 and the B9-1679 in sediments.

4.1 Introduction

The toxaphene, a heavily used chloropesticides, is a persistent organic pollutants (POPs) in the environment and a toxic compounds to humans and wildlife (Saleh et al., 1991). Technical toxaphene is a complex mixture of several hundred polychlorobornanes and other polychloroterpenes congeners (Vetter and Oehme, 2000).

Despite its ban in most parts of the world since the 1990s, toxaphene residues were reported in water column, sediments and biological matrices of several ecosystems at significant levels (Donald et al., 1998; Vetter and Oehme, 2000; Muir et al., 2006). The toxaphene found in the environment is characterised by a far less complex pattern of toxaphene congeners compared to the technical product (de Geus et al., 1999; Vetter and Oehme, 2000). Technical toxaphene could be degraded in the environment due to bacterial metabolic activities and/or abiotic degradation (Vetter and Oehme, 2000). Residues of few persistent congeners including B7-1450, B8-1413, and B9-1679 were found in sediments and biological matrices of several aquatic systems (Vetter and Oehme, 2000; Gouteux et al., 2005).

The octachlorobornane B8-1413 and nonachlorobornane B9-1679 congeners have a unique distribution in the aquatic environments. Although these congeners represent only about 1.3% of the technical toxaphene (Vetter et al., 2004), these compounds are usually preponderant in biological matrices (Vetter and Oehme, 2000; Gouteux et al., 2003). For instance, B8-1413 and B9-1679 could contribute to up to ~70-80% of the toxaphene congeners isolated from marine mammals (Vetter et al., 2001; Gouteux et al., 2003). However, the B8-1413 and the B9-1679 are rarely detected in the sediments except in the sediments from sites heavily contaminated by local application of toxaphene (Vetter and Oehme, 2000; Vetter et al., 2000; Muir et al., 2006). The interaction processes of B8-1413 and B9-1679 in sediments are not well known and request more attention to understand the fate of these congeners in aquactic system.

The interactions of hydrophobic organic compounds (HOCs), such as B8-1413 and B9-1679, with the aquatic particulate matter play a key role in the distribution, reactivity, bioavailability and transport of these compounds (Turner and Millward, 2002). HOC behaviours in aquatic systems may be described by properties, such as octanol-water partition coefficient (K_{ow}), vapour pressure (P_v) and sorption coefficients (K_d and K_{oc}) (Vetter and Oehme, 2000). While K_{ow} and P_v were documented for the B8-1413 and B9-1679 congeners (Fisk et al. 1999; Bidleman et al., 2003), there are no available data for K_d or K_{oc} in order to characterize their sorptive behaviours on sediments.

The sorptive behaviours (sorption and desorption) allow to determine sorption (K_d^S) and desorption (K_d^D) coefficients of the sorbate interacting with sediment (Kan et al., 1998;

Wauchope et al., 2002; Limousin et al., 2007). Differences between sorption and desorption isotherms also allow to evaluate the entrapped or irreversibly sorbed fractions of the sorbate in the sediment (Limousin et al., 2007). This process, named hysteresis, occurs when the sorbate is entrapped on the organic matter (OM) or in the meso-/microporous structures (mineral and organic) of the sediment (Huang et al. 1998).

Sorption/desorption experiments, carried out through batch sorption reactor, could be subject to experimental artifacts requiring method validation for sorbates. The toxaphene congeners could be lost by glassware adsorption and by evaporation during the extraction treatments as reported by Soubaneh et al. (2008). The evaluation and correction of B8-1413 and B9-1679 losses are mandatory to adequately determine their sorption/desorption coefficients.

Competitive sorption experiments among HOCs are of practical relevance from a fate and risk assessment standpoint (Sander et Pignatello, 2005). The coexistence of cosolutes, such as B8-1413 and B9-1679, could affect sorption/desorption and entrapment of these compounds because of the possible competition between cosolutes for sorption sites (Sander et Pignatello, 2005; Morelis et al., 2007). However, no competition may be observed for cosolutes having similar properties (hydrophobicity, molecular shape and molecular size) (Xing et al., 1996, Wang et al., 2006).

The primary objective of this work was to study the sorptive behaviours of two persistent toxaphene congeners, the B8-1413 and B9-1679, on marine sediment. Particular emphasis was placed on : (1) the evaluation of losses during experiments, and of recoveries from aqueous phase

to accurately determining B8-1413 and B9-1679 amounts sorbed on sediment; (2) the examination of sorption kinetics; (3) the comparison of the sorptive behaviours between the B8-1413 and B9-1679 using sorption models; (4) the study of competition of these congeners for the sediment in bi- solute systems.

4.2 Materials and Method

4.2.1 Sorbent

Surface sediment, used as suspended particulate matter (SPM), are from the Gulf of St. Lawrence (GSL) (Canada). Sediment was sampled, dried and characterised as described in a previous work (Soubaneh et al., 2008). Analysis of organochlorine compound contents of the sediment showed levels below detection limits for B8-1413 and B9-1679 (< 2.2 and 1.0 ng g^{-1} dry weight respectively) and for both PCB-55 and PCB-171 congeners ($< 0.2 \text{ ng g}^{-1}$ dry weight).

Properties of the GSL sediment used were described in details elsewhere (Soubaneh et al., to be submitted). The sediment is composed of fresh and labile (C/N ratio of 8.8) organic matter (OM). The organic carbon fraction in the sediment (f_{oc}) is 2.0% and the elemental composition (C,H,N,O) suggests a relatively low aromaticity and high polarity organic matter. The grain size distribution indicates the presence of significant amounts of fine particles (silt) in the GSL sediment.

4.2.2 Sorbate and Chemicals

The two toxaphene sorbates, 2-*endo*,3-*exo*,5-*endo*,6-*exo*,8,8,10,10-octachlorobornane (B8-1413) and 2-*endo*,3-*exo*,5-*endo*,6-*exo*,8,8,9,10,10-nonachlorobornane (B9-1679) (Figure 4.1), were prepared and purified from the common intermediate 2-*exo*,10,10-trichlorobornane (Nikiforov et al., 1995). Major steps in the synthesis included the addition of chlorine to camphene in the absence of light and the isolation of crude 2-*exo*,10,10-trichlorobornane. For the preparation of B8-1413, the 2-*exo*,10,10-trichlorobornane was chlorinated further under UV-lamp until B8-1413 content in the reaction mixture reached 1%. This mixture was separated by fractionation on silica gel with hexane as the eluent. The fractions containing B8-1413 were combined and several successive crystallizations from hexane yielded pure B8-1413. For the preparation of B9-1679, the 2-*exo*,10,10-trichlorobornane was exhaustively chlorinated under UV-lamp until reaction stopped. A mixture of nona- and deca-chlorobornanes was formed. This mixture was separated and crystallized as described for the B8-1413. The B8-1413 and B9-1679 synthesised had a purity greater than 98%. A series of working solutions of each congener were prepared in methanol and their concentration were confirmed with a standard solution containing the B8-1413 and B9-1679 obtained from LGC Promochem GmbH (Germany).

Chemicals used in this work were reagent grade or better. An electrolyte solution (pH 8.2, salinity of 30 psu) was freshly prepared according to Millero (1996). The *n*-hexane, acetone (Fisher Scientific, Canada) and methanol (EMD Chemical Inc, Canada) were HPLC-GC grade. Anhydrous sodium sulphate (Anachemia Science, Canada), sodium chloride.

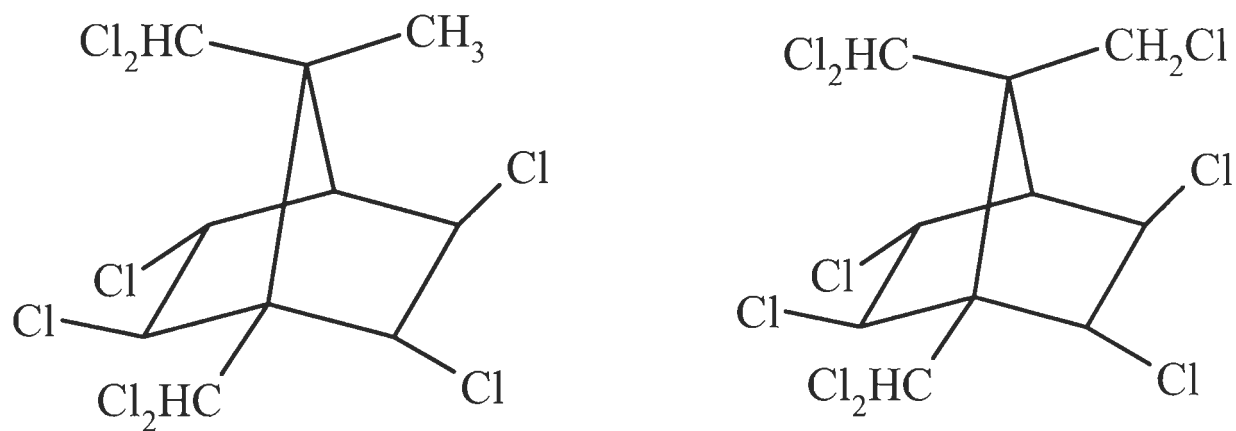


Figure 4.1 : 2-endo,3-exo,5-endo,6-exo,8,8,10,10-octachlorobornane or B8-1413 (left) and 2-endo,3-exo,5-endo,6-exo,8,8,9,10,10-nonachlorobornane or B9-1679 (right).

potassium chloride (Mat Laboratory, Canada), calcium chloride and sodium bicarbonate (Fisher Scientific, Canada) had a purity of 99% or higher

Polychlorinated biphenyls (PCB), IUPAC no. 55 (PCB-55) and IUPAC no. 171 (PCB-171) were purchased from Cambridge Isotope Laboratory Inc (USA) and had a purity of 99%. PCB-55 and PCB-171 solutions in *n*-hexane were used as recovery and quantification standards, respectively. The PCB-55 was chosen based on its similar K_{ow} (5.9) value compared to those (4.8 - 6.6) of technical toxaphene (Hansen et al., 1999; Fisk et al., 1999). Moreover, the PCB-55 have close volatility that those of B8-1413 and B9-1679 reflected by their relative retentions times (RRT = 0.91 and 0.84, respectively) under the GC conditions used in this work.

4.2.3 Solute losses and recoveries

The method used to evaluate losses of congeners due to evaporation and glassware adsorption was described in a previous work (Soubaneh et al., 2008). Briefly, the losses during evaporation treatment were estimated from a relationship between the loss of B8-1413 or B9-1679 and the loss of the PCB-55 added to the solution prior to the evaporation step. Three amounts of B8-1413 (300, 700 and 1300 ng) and of B9-1679 (400, 800, 1800 ng) were tested separately at room temperature to evaluate losses by evaporation. The losses of B8-1413 or B9-1679 onto glass walls and cap were determined with a series of experiments, where 50 mL centrifuge vials were filled with 40 mL of electrolyte solution and 40 μ L of congener solution. The amounts tested for losses onto glass walls were from 90 to 1100 ng for B8-1413 and from 120 to 1300 ng for B9-1679.

Mass balances were checked in batch reactors without sediment as described in previous work (Soubaneh et al., 2008) for B8-1413 and B9-1679 amounts from 130 to 1760 ng.

4.2.4 Sorption kinetics and isotherms

The sorption experiments of the B8-1413 and B9-1679 on sediment were conducted using 50 mL centrifuge glass vials sealed with Teflon-lined screw caps as batch reactors. An appropriate sediment to solution ratio was used to achieve significant congeners sorption on sediment and detectable amounts in the aqueous phase. The sorption reactors were filled with 40 mL of the electrolyte solution, having a salinity of 30 psu, and 0.1 g of sediment to obtain a sediment-electrolyte mixture. This mixture was agitated on an orbital agitator (C1 Platform shaker, New Brunswick Scientific, USA) at 120 rpm for 1 h to moisten and homogenize the sediment.

Sorption kinetic measurements were performed by spiking 40 μ L of B8-1413 or B9-1679 in methanol, in the sediment-electrolyte mixture, to produce an initial concentration (C_i) of 11 ng/mL and 12 ng/mL for B8-1413 and B9-1679, respectively. Methanol concentrations in the aqueous phase were always below 0.2% (v:v), a level having no measurable co-solvent effect on the sorption (OECD, 2000). The sorption reactors were agitated in darkness at $20 \pm 1^\circ\text{C}$ for various periods of time ranging from 0.5 h to 72 h. At the end of each agitation period, vials were centrifuged (IEC, Centra-CL3 Centrifuge, Thermo Electron Corporation, USA) at 3200 rpm for

20 min and about 92 % of the supernatant was decanted and extracted with *n*-hexane. The extracts were dried, combined, spiked with PCB-55 and evaporated as previously described (Soubaneh et al., 2008). The solute concentrated in the *n*-hexane was quantified by GC-ECD system (Varian 3600 gas chromatograph equipped with an electronic capture detector (^{63}Ni). Separation was accomplished using a DB-5MS (30.0 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm) capillary column. The losses of B8-1413 or B9-1679 on the glassware and during the extraction treatments were corrected with established relationships in this work to determine their aqueous concentrations.

Sorption isotherms were carried out in triplicate by spiking 40 μL of B8-1413 or B9-1679 solution in the sediment-electrolyte mixture to produce initial concentrations from 0.8 to 62 ng/mL. The reactors were agitated for 25 h in darkness at $2 \pm 1^\circ\text{C}$, centrifuged and the supernatants were extracted with *n*-hexane. The extracts were dried, combined, spiked with PCB-55, evaporated, analysed by GC/ECD and corrected for losses to determine B8-1413 or B9-1679 concentrations in the aqueous phase.

4.2.5 Sorptive isotherms and competition studies

Desorption isotherm measurements were conducted using the single-cycle decant-refill technique (Huang et al., 1998). In these experiments, fixed amounts of sediment and B8-1413 or B9-1679 were interacted in electrolyte solution for 25 h. After this sorption time, supernatants were removed and replaced by the same volume of new electrolyte solution without B8-1413 and B9-1679. The mixtures were shaken in darkness at $20 \pm 1^\circ\text{C}$ to assess the desorption of B8-1413

or B9-1679 in each reactor at the same time periods than sorption measurements. At the end of agitation, the reactors were centrifuged and the supernatant recovered and extracted with *n*-hexane. The extracts were treated and analysed and corrected for losses as described for the sorption measurements.

Sorptive competition experiments were performed at $20 \pm 1^\circ\text{C}$, in triplicate, using sorption reactors containing 40 mL of electrolyte solution and 0.1 g of sediment. In the single solute sorption system, each congener was added to the sorption reactors to produce initial concentrations of 10 ng/mL for B7-1450 and 12 ng/mL for both B8-1413 or B9-1679. The bi-solute sorption experiments were conducted using B9-1679 as primary sorbate and B8-1413 or B7-1450 as cosolutes. The bi-solute sorption system was prepared by spiking 40 μL of methanol stock solution containing B8-1413/B9-1679 or B7-1450/B9-1679 in the sorption reactor to achieve the same concentrations that the single solute sorption. Desorption experiments were also conducted as described previously.

4.2.6 Sorption models

Two models were used to analyse the relationships between concentrations of toxaphene congeners sorbed on the sediment (q_e) and in aqueous phase (C_e) at equilibrium. In the linear sorption model, the sorption or desorption coefficients ($K_d^{S,D}$) are defined as the ratio between the concentration of toxaphene congener associated to the sediment phase and in the aqueous

phase (equation 4.1). Sorptive behaviours of B8-1450 and B9-1679 congeners on sediment were also described with the Freundlich isotherm model (equation 4.2).

$$q_e = K_d^{S,D} \times C_e^n \quad (4.1)$$

$$\log q_e = \log K_F^{S,D} + n \log C_e, \quad (4.2)$$

In the equation (4.1) and (4.2), q_e (ng/g) and C_e (ng/mL) were the parameters described previously, $K_d^{S,D}$ (mL/g) is the distribution coefficient for sorption or desorption, $K_F^{S,D}$ (ng/g)/(ng/mL)^{*n*} is the Freundlich sorption/desorption capacity and *n* represents the sites energy heterogeneity index available on the sediment (Schwarzenbach, 1993). A *n* < 1 reflects that a limited number of specific high-affinity sorption sites were available on the sediment for the HOCs. A *n* = 1 occurs like expected in partitioning process (Schwarzenbach, 1993).

The sorption/desorption hysteresis (HI) was determined at constant temperature for each sorbent-solute solution system using the Hysteresis Index (HI) defined by Huang and al. (1998).

$$\text{Hysteresis Index (HI)} = \frac{q_e^D - q_e^S}{q_e^S} \Big|_{T, C_e} \quad (4.3)$$

In this equation, q_e^S and q_e^D are the solid-phase sorbate concentrations for the sorption and single-cycle desorption experiments, respectively. These parameters were evaluated at constant temperature and concentration using the Freundlich model. The parameters *T* and C_e specify the conditions of constant temperature and aqueous phase concentration.

The carbon-normalised distribution coefficient (K_{oc}) was computed using the equation (4.4).

$$K_{oc} = K_d^S / f_{oc} \quad (4.4)$$

In the equation (4.4), f_{oc} is the fraction (%) of organic carbon content and K_d^S is the parameter described in the linear model.

The standard molar Gibbs free energy (ΔG^0) change was calculated with the equation (4.5) based on the Gibbs equation (Delle Site, 2001; He et al., 2006).

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{oc}, \quad (4.5)$$

In the equation (4.5), R is the universal gas constant ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) and T is the absolute temperature (K).

4.3 Results and Discussion

4.3.1 Evaluation of solute losses and recoveries

The stream of nitrogen used to concentrate the *n*-hexane extracts from samples induces the losses of toxaphene congeners under the conditions used to evaporate the solvent. Both B8-1413 and B9-1679 losses were linearly correlated to the losses of the PCB-55, regardless of the amount of the congener tested (Figure 4.2). The slopes and the intercepts obtained for each congener at different concentrations of analyte were not significantly different (ANCOVA, $p > 0.5$).

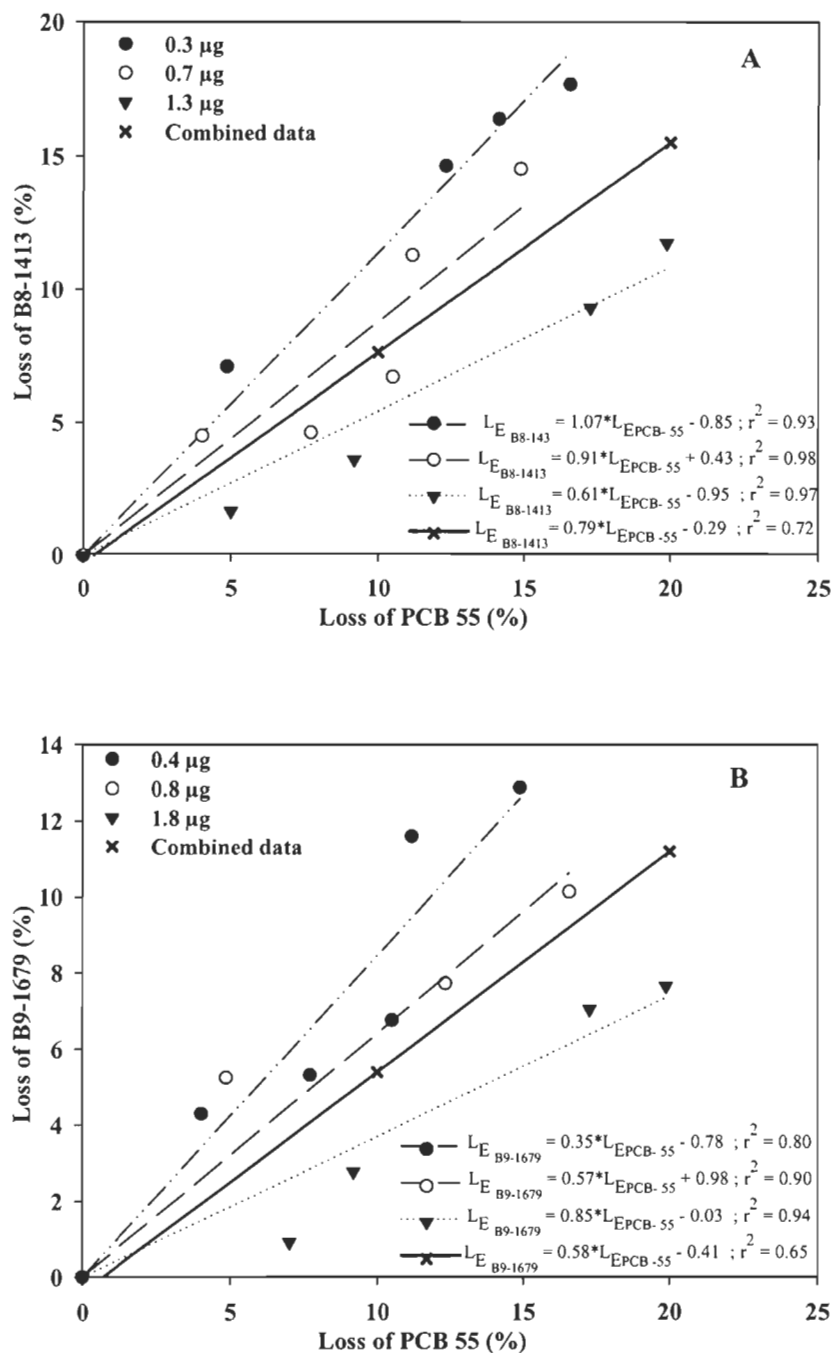


Figure 4.2 : Loss of B8-1413 (A) or B9-1679 (B) as a function of the loss of PCB-55 during the evaporation of the solvent to reduce the volume of the extract from aqueous phase.

Thus, data of each specific congener were combined (Zar, 1984) and the B8-1413 and B9-1679 losses due to evaporation can be evaluated with the equations (4.6) and (4.7).

$$L_{E \text{ B8-1413}} = 0.79 * L_{E \text{ PCB-55}} - 0.29 \quad (r^2 = 0.72, p < 0.0001) , \quad (4.6)$$

$$L_{E \text{ B9-1679}} = 0.58 * L_{E \text{ PCB-55}} - 0.41 \quad (r^2 = 0.65, p < 0.001) , \quad (4.7)$$

In these equations, $L_{E \text{ B8-1413}}$, $L_{E \text{ B9-1679}}$ and $L_{E \text{ PCB-55}}$ denote the fraction (%) of B8-1413, B9-1679 and PCB-55 lost during the evaporation treatment, respectively. The equations (4.6) and (4.7) showed that the B8-1413 loss was more important than the B9-1679 loss during the evaporation treatment (ANOVA, $p < 0.05$). This difference is mainly due to their respective volatility, B8-1413 having a higher vapour pressure (1.57×10^{-3} Pa) than B9-1679 (0.47×10^{-3} Pa) at 20°C (Muir et al., 2006).

To determine B8-1413 and B9-1679 amounts sorbed on the sediment, the amount of each congener in the aqueous phase was estimated using equation (4.8).

$$Q_A = \frac{Q_M}{1 - L_E} \quad (4.8)$$

In this equation, Q_A is the amount of the solute (B8-1413 or B9-167) in the aqueous phase, Q_M is the amount of the solute (B8-1413 or B9-167) measured in the aqueous phase without correction for losses and L_E is the fraction of the solute lost ($L_{E \text{ B8-1413}}$ or $L_{E \text{ B9-1679}}$) during evaporation treatment.

The amounts of B8-1413 and B9-1679 lost on the glass walls and the cap of the vials (L_G) were studied as a function of their amount in the aqueous phase (Figure 4.3). Results show that both B8-1413 and B9-1679 amounts lost on the glassware by adsorption, increase logarithmically with the amount of B8-1413 and B9-1679 in the solution. The amount of B8-1413 and B9-1679 adsorbed on glassware ranged from 1.9 to 6.6% of their amount in the aqueous phase for the range of concentrations studied. Thus, the following corrective equations were established.

$$L_{G \text{ B8-1413}} = 17.9 * \text{Log } Q_A - 29.7 \quad (r^2 = 0.99, p < 0.01) \quad (4.9)$$

$$L_{G \text{ B9-1679}} = 17.0 * \text{Log } Q_A - 28.7 \quad (r^2 = 0.96, p < 0.05) \quad (4.10)$$

In these equations $L_{G \text{ B8-1413}}$ and $L_{G \text{ B9-1613}}$ are the amount of B8-1413 and B9-1679 lost by adsorption on the glass walls and the cap of the vial. Q_A is the amount of B8-1413 or B9-1679 in the 40 mL of aqueous phase (eq. 4.8).

These equations allow to correct losses of B8-1413 and B8-1679 by adsorption as a function of their amounts in solution and avoid an overestimation of the amount sorbed on sediment. Usually, the adsorption of non polar organic compounds on glassware was reported but the amount adsorbed was considered independent to the amount of compounds in solution in the sorption reactor (Baltussen et al., 1999, Ackerman and Hurtubise, 2000).

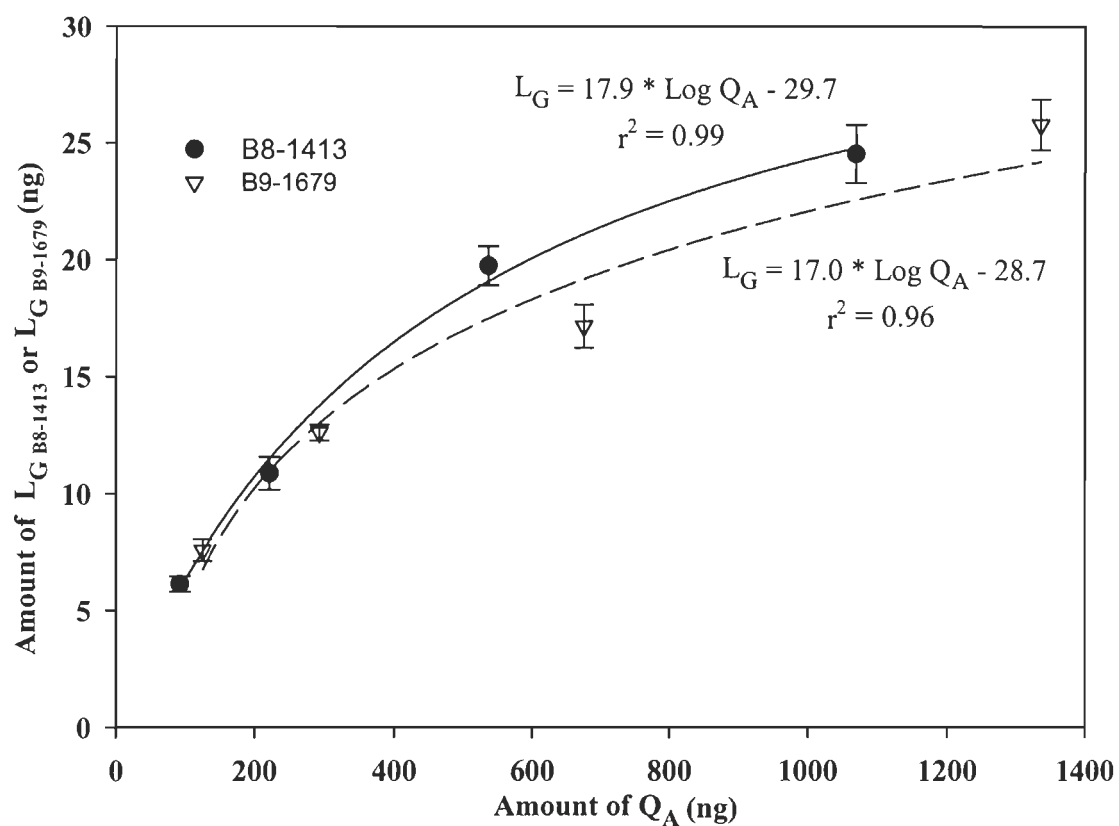


Figure 4.3 : Quantity of B8-1413 ($L_{G \text{ B8-1413}}$) and B9-1679 ($L_{G \text{ B9-1679}}$) adsorbed on glass walls as a function of the amount of B8-1413 or B9-1679 measured in the aqueous phase (Q_A).

$L_{G \text{ B8-1413}}$ and $L_{G \text{ B9-1679}}$ were corrected for the evaporation loss.

Recovered masses were corrected for the different losses using equations 4.6 to 4.10. The amounts of B8-1413 and B9-1679 recovered at the end of the experiments without sediment ranged from $97 \pm 3.0 \%$ to $104 \pm 1.3 \%$ (Table 4.1). These results showed that both B8-1413 and B9-1679 congeners were efficiently extracted from the aqueous phase considering the intrinsic variability associated with the experimental manipulation. Thus, sorbed amount on the sediment are accurately determined using losses relationships established for B8-1413 and B9-1679.

Table 4.1 : Recoveries of B8-1413 and B9-1679 added (Q_T) to reactors without sediment (R).

Toxaphene Congeners	(Q_T) ^a (ng)	R (%)
B8-1413	1300	102 (2.3) ^b
	640	104 (1.3)
	260	100 (1.3)
	130	97 (2.5)
B9-1679	1760	98 (1.2)
	880	98 (1.4)
	350	103 (0.5)
	180	97 (3.0)

^a Quantity of congener added to the reactor; ^b Value and (Standard error (n = 3)).

4.3.2 Sorption kinetics

The sorption kinetics of B8-1413 and B9-1679 on the GSL sediment were investigated for a 72 h time period (Figure 4.4). Under the experimental conditions, B9-1679 sorption was characterised by a rapid uptake step in the first 2 h. This step was followed by a gradual approach to a pseudo-equilibrium state, where 86% of B9-1679 were sorbed on the sediment after 10 h. The B8-1413 sorption showed identical kinetics to the B9-1679 during the investigated time range (2 to 72 h). This suggests similar sorption behaviours of the two congeners on the GSL sediment. The B8-1413 and B9-1679 sorbed amounts at the equilibrium were higher than the sorbed amount of the B7-1450 congener (64%) on the same sediment (Soubaneh et al., 2008). This reflects a higher affinity of B8-1413 and B9-1679 for the GSL sediment comparatively to B7-1450. Both amounts of B8-1413 and B9-1679 sorbed after 24 h and 72 h were not statistically different (t test, $p = 0.4$). These results suggest that there was no relevant degradation of B8-1413 and B9-1679 in the reactor within the time-frame of the sorption experiments, avoiding an overestimation of amounts sorbed on the sediment.

Results from kinetics (Figure 4.4) suggest that both B8-1413 and B9-1679 could be quickly sorbed on particulate matter, such as the SPM and sediment, when these congeners are introduced in the aquatic environment. Thus, B8-1413 and B9-1679 could be less available in the aqueous phase of aquatic systems if the sorption is the main process involved in their interactions with particulate matter. These results were in accordance with the environmental observations.

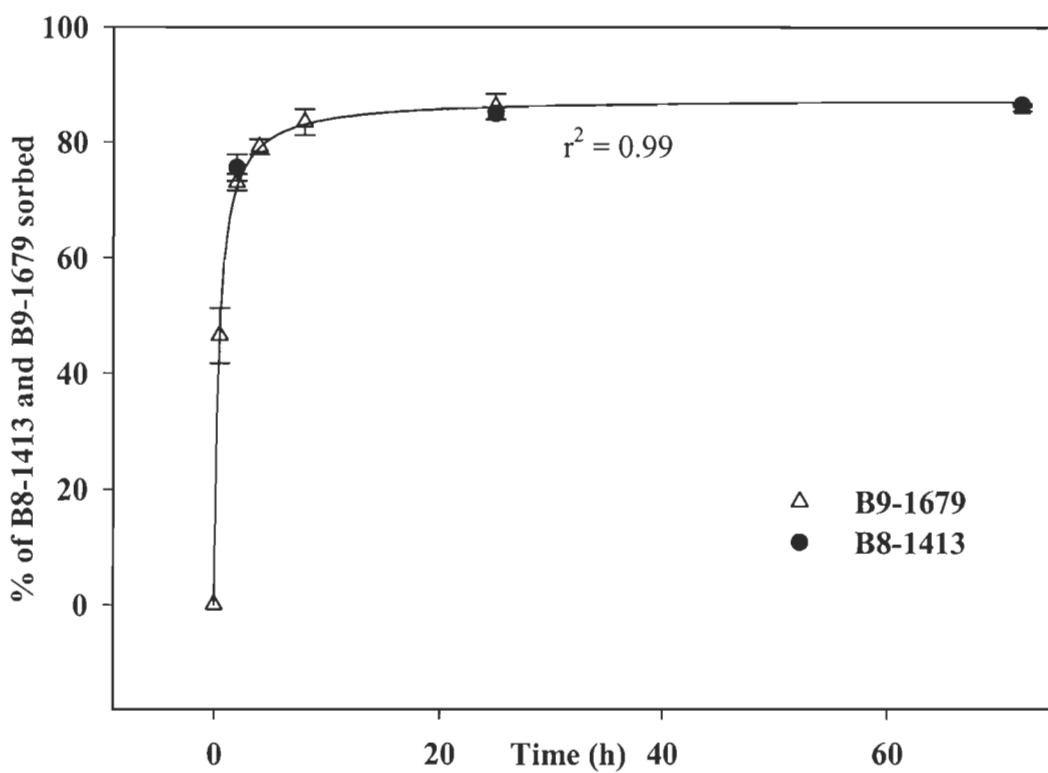


Figure 4.4: Sorption kinetics of the B8-1413 and B9-1679 on the GSL sediment.

Muir et al. (2006) reported that both amounts of B8-1413 and B9-1679 were lower than the amounts of heptachlorobornane, such as B7-1001, in the Great Lakes water.

4.3.3 Sorptive isotherms

Based on the results of the sorption kinetics, a contact time of 25 h was chosen to study sorption/desorption behaviours of B8-1413 and B9-1679 over a range of initial concentrations of about two orders of magnitude as illustrated in Figure 4.5. This figure shows Freundlich sorption/desorption isotherms of the B8-1413 and B9-1679 congeners. The sorption/desorption behaviour is similar for the two congeners in the studied range of concentrations. This result is in agreement with the similar behaviours of both congeners observed in the sorption kinetics. The overlapping sorption/desorption isotherms of B8-1413 and B9-1679 suggest that both solutes may be sorbed on and desorbed from the sediment similarly.

The similar sorptive behaviours of B8-1413 and B9-1679 on GSL sediment should not be explained solely by their close hydrophobicity, i.e. $\log K_{ow} = 5.52$ for B8-1413 and $\log K_{ow} = 5.84$ for B9-1679 (Fisk et al., 1999). The similar sorptive behaviours observed for the B8-1413 and B9-1679 on the GSL sediment could be attributed to their similar staggered 2-*exo*,3-*endo*,5-*exo*,6-*endo* ring structure as shown in the Figure 4.1. In contrast, B8-1413 and B9-1679 sorption behaviours on the GSL sediment were different to those observed for the B7-1450 on the same sediment (Soubaneh et al., 2008).

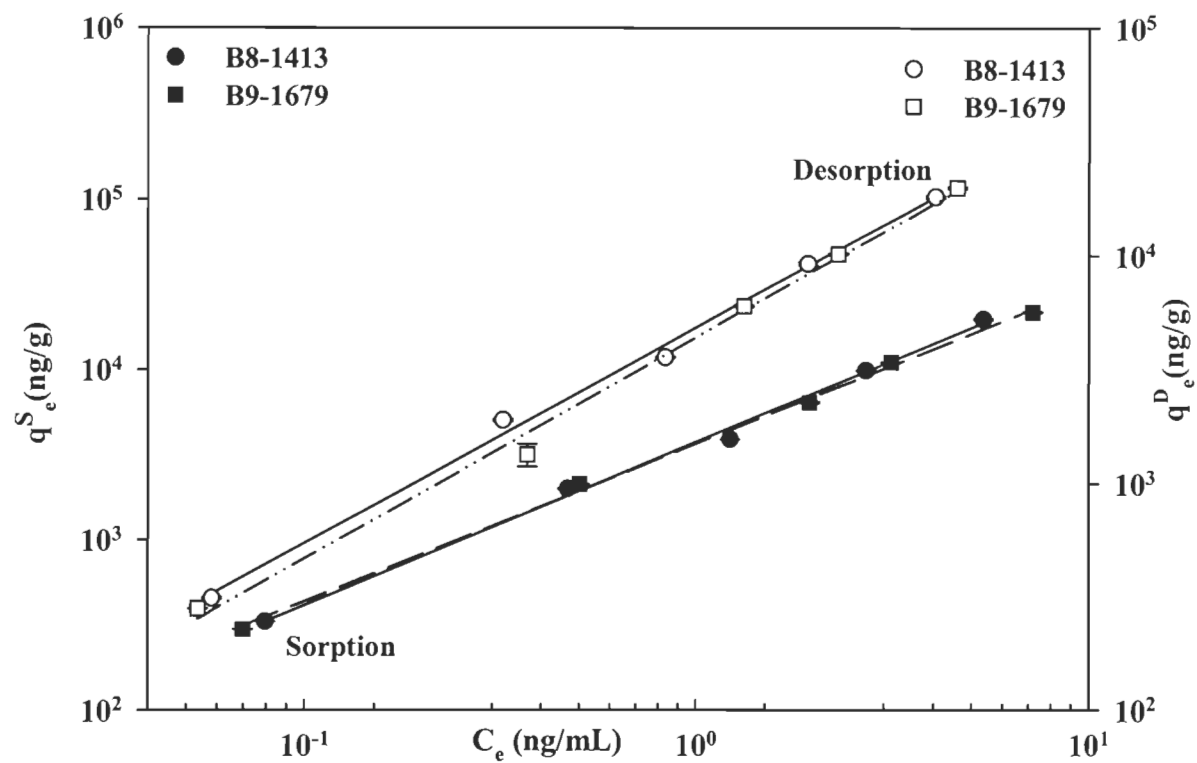


Figure 4.5 : Sorption (filled symbols) and desorption (open symbols) isotherms of B8-1413 and B8-1679 fitted to the Freundlich model.

This sorption difference may be explained by the difference between B8-1413/B9-1679 and B7-1450 (2-*exo*,3-*endo*,5-*exo*) staggered ring structures. The results also suggest that the staggered ring structure may play a key role in B8-1413 and B9-1679 sorptive behaviours. Other works reported that the structure is important in the sorptive behaviours of HOCs. For instance, naphthalene and phenanthrene, two planar PAH structures, showed similar sorption on sediment (Oren et al., 2005) whereas their hydrophobicities were different ($\log K_{ow} = 3.4$ vs 4.6 ; Karickhoff, 1979). Moreover, the sorptions of naphthalene and phenanthrene on sediment showed similar behaviours. The similar sorptive behaviours of these compounds were attributed to their similar planar structure (Wang et al., 2006).

The parameters computed for the sorption/desorption using linear and Freundlich models are listed in Table 4.2. Results indicate that the Freundlich model fits better the sorption data of B8-1413 ($r^2 = 0.992$) and B9-1679 ($r^2 = 0.996$) than the linear model ($0.937 \leq r^2 \leq 0.970$). However, the two models showed comparable good fits for the desorption data of the two congeners studied.

B8-1413 and B9-1679 had relatively high n values ranging from 0.918 to 0.952, which were not significantly different ($p > 0.05$). These values showed relatively linear sorption of both B8-1413 and B9-1679 on the GSL sediment. This result suggests the availability of sorption sites with relatively homogeneous energy for the B8-1413 and B9-1679, as observed for the sorption of other HOCs, such as atrazine, on sediment (Xing et al., 1996).

Table 4.2 : Freundlich and linear sorption/desorption isotherms parameters as well as the Hysteresis index (HI) of B8-1413 and B9-1679 congeners on the GSL sediment.

Freundlich model				Linear isotherm			
Parameters		B8-1413	B9-1679	Parameters		B8-1413	B9-1679
Sorption	Log K _F ^{S a}	3.58 (0.016) ^f	3.56 (0.012)	K _d ^{S b}	3500 (247)	3000 (140)	
	Z ^c	15	14	Z	15	14	
	r ²	0.992	0.996	r ²	0.937	0.970	
	n	0.952 (0.024)	0.918 (0.016)				
	K _{oc} ^b	C _e =0.1	200 000	210 000		330 000	300 000
		C _e ^d =1	190 000	180 000		190 000	180 000
		C _e =5	170 000	160 000		170 000	150 000
Desorption	Log K _F ^{D a}	3.69 (0.011)	3.67 (0.010)	K _d ^{D b}	4500 (76)	4200 (130)	
	Z	15	14	Z	15	14	
	r ²	0.996	0.998	r ²	0.996	0.989	
	n	0.947 (0.017)	0.946 (0.013)				
	HI ^f	C _e =0.1	0.30	0.15		-	-
		C _e =1	0.35	0.28		-	-
		C _e =4	0.36	0.31		-	-
						-	-

^a K_F (ng/g)/(ng/mL)ⁿ; ^b K_d or K_{oc} (mL/g); ^c Number of observations; ^d Concentration at equilibrium (ng/mL); ^e Hysteresis index; ^f Value and (Standard error (n = 3)).

The B8-1413 and B9-1679 may be sorbed mainly on low-energy sites by partition mechanisms (Xing et al., 1996, Luthy et al., 1997). Nevertheless, homogeneous sites cannot be the exclusive sorption sites. The sorption/desorption of the two studied compounds exhibited a slight deviation from the linearity ($0.918 < n < 0.952$). Values of n for B8-1413 and B9-1679 were lower than the n values for B7-1450 at sorption (0.983 ± 0.005) and at desorption (0.985 ± 0.007), which were evaluated using the same GSL sediment (Soubaneh et al., to be submitted). Generally, the deviation from the linearity of n is attributed to sorption sites with heterogeneous energy available on the glassy domain (rigid) and matured OM or to the hole-filling mechanism (Gunasekara et al. 2003; Oren et al., 2005). The lower the n value is, the more heterogeneous are the sorption site energies or the higher is the degree of OM maturity. Because the OM of the sediment used in this work seems labile and of low aromaticity and high polarity, the hole-filling mechanism may account for the slight deviation from the linearity (Gunasekara et al. 2003). Small amounts of B8-1450 and B9-1679 were probably adsorbed in pores which have similar size to their staggered ring structures.

K_{oc} values, calculated at 0.1, 1, and 5 ng/mL of the studied congeners, showed a concentration dependence for both B8-1413 and B9-1679 sorptions (Table 4.2), irrespective of the model used. K_{oc} values decreased from the low to high concentrations of the solutes. For instance, K_{oc} values varied from 1.6×10^5 to 2.1×10^5 mL/g from Freundlich isotherm. K_{oc} obtained for B8-1413 and B9-1679 indicated a strong affinity of both compounds for the GSL sediment. Moreover, according to Wauchope et al. (2002), these values suggest that B8-1413 and B9-1679 could be considered as immobile in soil and sediment matrices because of their K_{oc}

superior to 5×10^3 mL/g ($K_d^S > 100$ mL/g). B8-1413 and B9-1679 K_{oc} values were three times higher than those observed for the B7-1450 congener ($5.5 \times 10^4 - 6 \times 10^4$ mL/g) on the same GSL sediment under the same conditions (Soubaneh et al., to be submitted). K_{oc} values obtained for B8-1413 and B9-1679 (Table 4.2) were in the same range of K_{oc} values estimated for other POPs, such as DDT ($1.0 \times 10^4 - 3.9 \times 10^5$ mL/g) and the chlordane (4.0×10^5 mL/g) onto sediment (Mackay, 1997). K_{oc} values were also close to the highest values reported for the sorption of PCB congeners onto soils or sediment, which ranged from 3.0×10^3 to 1.0×10^6 mL/g (Saçan et al., 1996). More specifically, K_{oc} values for B8-1413 and B9-1679 were similar to the K_{oc} value (1.6×10^5 mL/g) of the PCB-52 (2,2',5,5'-tetrachlorobiphenyl), a congener frequently detected in the sedimentary matrices (Hansen et al., 1999). Interestingly, this PCB congener has a $\log K_{ow}$ value of 5.86, which is close to those reported for B8-1413 and B9-1679 (Hansen et al., 1999).

The standard molar free energy (ΔG^0) of sorption for B8-1413 and B9-1679 congeners was estimated from K_{oc} values using equation (4.5). The average ΔG^0 value of B8-1413 and B9-1679 is -27.7 kJ mol⁻¹. This negative value indicated that sorption processes of both congeners onto sediment were spontaneous (He et al., 2006). ΔG^0 value of B8-1413 and B9-1679 suggests that the sorption forces are strong enough to break the potential barrier between the aqueous and solid phases (He et al., 2006). The ΔG^0 value obtained is lower than 40 kJ mol⁻¹, a threshold for identifying the physical or chemical mechanisms of sorption, under which the physical sorption is mainly involved (Carter et al., 1995, Delle Site, 2001). In fact, the hydrophobic interactions between HOCs, such as toxaphene, and sediment were defined as physical interactions involving

van der Waals forces (Delle Site, 2001). The energy associated with the hydrophobic interactions is below the chemical interactions energy (40-80 kJ mol⁻¹), which involve covalent or hydrogen bonds (Delle Site, 2001).

K_d^S values obtained for the sorption (Table 4.2) indicated a high sorption of B8-1413 and B9-1679 onto sediment. These values were higher than those of B7-1450 ($K_d^S = 1060$ mL/g) reported elsewhere (Soubaneh et al., to be submitted). K_d^D values determined for B8-1413 and B9-1679 are 30% higher ($p < 0.05$) than their corresponding sorption parameter K_d^S . These results illustrated a hysteresis phenomena. The hysteresis has been explained by an entrapment of sorbed molecules in the OM (essentially in rubbery state) or in the meso-/microporous of mineral and OM matrices (Ran et al., 2003, Huang et al., 1998). The hysteresis could be attributed also to slow desorption rates of sorbed molecules, due to the intraparticle diffusion of sorbates within the sediment (Huang et al., 1998). The hysteresis can be quantified with the hysteresis index (HI) using equation (4.3).

A relatively low sorption/desorption hysteresis was observed for B8-1413 and B9-1679 as indicated by the low HI values determined ($HI < 0.36$). These values were lower than the HI of about 0.75, assessed for the B7-1450 toxaphene congener under the same conditions, suggesting that both B8-1413 and B9-1679 were less entrapped in the GSL sediment than B7-1450 (Soubaneh et al., to be submitted). This observation could be related to the difference of structures between the B8-1413/B9-1679 congeners and the B7-1450. For HOCs, it was observed that the hysteresis of large sorbate is lower than the hysteresis of small sorbate (Ran et al., 2003).

The intraparticle diffusion of large sorbate within the sediment was retarded by steric hindrance and a lower hysteresis was observed. Thus, this phenomenon may lead to an enhancement adsorption of these sorbates on OM surfaces (Ran et al., 2003). B8-1413 and B9-1679, which are larger than the B7-1450, were probably adsorbed mainly on the OM of the sediment surface. In fact, the bulky chlorine atom, with covalent radius of 0.099, requires more space than hydrogen atom with covalent radius of 0.037 (Vetter and Scherer, 1999). Thus, the diffusion of these congeners within sediment aggregates was probably retarded and could explain the smaller HI observed for B8-1413 and B9-1679 in this work.

4.3.4 Sorptive competition

Bi-solute experiments provide additional information on the nature of the sorption process in soil or sediment. For instance, adsorption of solutes could occur on specific sorption sites with high-energy on the OM or MM (meso-/micropore systems) of the sorbent (Xing et al., 1996). In this case, competition between solutes could occur and sorption sites can be shared among the solutes tested (Wang et al., 2006). The relative affinities of solutes toward these sites could be evaluated by comparison among their sorption coefficients (K_d) under single-solute (non competitive) and bi-solute experiments (Wang et al., 2006). The competitive effects induce a variation of the K_d value under bisolute system according to the sorbent nature (Xing et al., 1996).

Table 4.3 shows variations of sorption (K_d^S) and desorption (K_d^D) coefficients of B8-1413, B9-1679 and B7-1450 in different solute systems. Data show that sorption coefficients are not significantly different for a specific congener irrespective of the co-solute systems examined. These results suggest, under the range of concentrations studied, a lack of competition between toxaphene congeners (co-solutes) which may be due to unsaturated low-energy sorption sites available on the sediment. B7-1450, B8-1413 and B9-1679 congeners were probably sorbed by dominant partition (dissolution) mechanism on similar low-energy sorption sites available on the GSL sediment. This suggestion is in accordance with that reported for the PAHs sorption on SPM from tributary of the St. Lawrence Estuary (Tremblay et al., 2005). The dissolution process could occur in the rubbery OM domain (Xing et al., 1996). Our observations are also consistent with the result quoted for the competitive sorption of other HOCs such as organochlorine compounds (chlorobenzenes and PCBs) onto soils or other sorbent models (Chiou et al., 1983; Xing et al., 1996).

Table 4.3 : Sorption/desorption coefficients of B7-1450, B8-1413 and B9-1679 in different solutes systems.

Type of solute system	^a $K_{d \text{ B7-1450}}^S$	$K_{d \text{ B8-1413}}^S$	$K_{d \text{ B9-1679}}^S$	$K_{d \text{ B7-1450}}^D$	^b $K_{d \text{ B8-1413}}^D$	$K_{d \text{ B9-1679}}^D$
						3200
Single solute	810 (10) ^c	2500 (100)	2500 (40)	920 (90)	3100 (40)	(210)
Bi-solute ^e	-	2500 (40)	2400 (80)	-	3000 (60)	2800 (70)
Bi-solute ^f	840 (15)	-	2400 (30)	920 (50)	-	2800 (130)

^a Sorption distribution coefficient (mL/g); ^b Desorption distribution coefficient (mL/g).

^c Value and (Standard error (n = 3)); ^e Bisolute of B9-1679/B8-1413; ^f Bisolute of B9-1679/B7-1450

Data show that desorption coefficients were also not significantly different for a specific congener irrespective of the co-solute system examined. The coexistence of solutes in the medium does not appear to affect their entrapment onto the GSL sediment and thus their availability in the aqueous phase. These results suggest a lack of competition between toxaphene congeners for high-energy sorption sites which could be responsible of the HOCs entrapment on sediment.

4.3.5 Environmental relevance

The high K_{oc} values determined in this work and the relatively elevated $\log K_{ow}$ values reported (Fisk et al., 1999) for B8-1413 (5.52) and B9-1679 (5.84) congeners suggest that these compounds should be found in sediments and in biota, as observed for other chlorinated compounds with similar properties. For instance, PCB-52, which has K_{oc} and $\log K_{ow}$ values (5.86) close to those of B9-1679, has been observed in various marine sediments and biological matrices (Jönsson et al., 2003; Hobbs et al., 2002). PCB-52 concentrations in sediment and beluga whales from the GSL system were of 730 pg/g dry weight and 424×10^4 pg/g wet weight, respectively (Lebeuf et al., personal communication). The concentrations ratio of PCB-52 in beluga whale tissues to sediment called the biota-sediment accumulation factor (BSAF) was of about 5800. In contrast, B8-1413 and B9-1679 compounds were rarely detected in sediments, whereas relatively high concentrations of both compounds were observed in marine mammals (Vetter and Oehme, 2000; Gouteux et al., 2003; Gouteux et al. 2005). Muir et al. (2006) did not report any of these compounds in sediments of the Great Lakes system, which received

toxaphene from atmospheric inputs and from runoffs of contaminated cropland. B8-1413 and B9-1679 concentrations in sediment from the GSL system were below the detection limit (2.2 pg/g dry weight). However, B8-1413 and B9-1679 concentrations in beluga whales from the GSL were of 280 and 520×10^4 pg/g wet weight, respectively (Gouteux et al., 2003). For instance, B9-1679 ratio of beluga whales to sediments concentrations was of about 200×10^4 . These observations showed that both B8-1413 and B9-1679 have distributions in the aquatic system distinctive than PCBs.

The sorption/desorption parameters (K_{oc} , K_d , HI) determined in this work showed a strong sorption, but a slight entrapment of B8-1413 and B9-1679 in the GSL sediment comparatively to B7-1450. Furthermore, these results suggest that the anaerobic degradation of toxaphene congeners in sediments proposed by Muir et al. (2006) is not the only important process responsible for the absence of B8-1413 and B9-1679 in the sediments.

In laboratory conditions, bacterial degradation of specific toxaphene congeners in soils and sediments was reported (Ruppe et al. 2003). A reductive dechlorination (substitution of Cl by H), was proposed to explain the absence of B8-1413 and B9-1679 congeners in the sediment matrices (Fingerling et al., 1998; Ruppe et al., 2003). The proposed mechanism involved successive dechlorination of the geminal chlorines (CHCl_2 and CH_2Cl) of both B8-1413 and B9-1679 (Fingerling et al., 1998). However, the proposed degradation mechanism does not seem to affect other octachlorobornanes, such as B8-2229, B8-1414 or B8-1945 and other nonachlorobornanes, such as B9-2206 and B9-715. These octachlorobornanes and nonachlorobornanes were observed in the sediments of several aquatic systems (Vetter et Oheme,

2000; Braekevelt et al., 2001; Rose, 2001, Muir et al., 2006). Thus, the weak entrapment process of B8-1413 and B9-1679 in the GSL sediment may contribute to their absence in the sediment matrices. This weak entrapment also suggests an important (bio)availability of both B8-1413 and B9-1679 in marine system after the desorption process.

4.4 Acknowledgements

We gratefully acknowledge the technical assistance of M. Noël and S. Trottier during the samples analyses. We thank the crew of the Coriolis II for assistance in collecting sediments. This work was supported by grants from Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (Discovery and Ship Time programs) to J.-P.G. and scholarships from the Canadian International Development Agency PCBF (CIDA) to Y.D.S. The constructive comments from the Editor and two anonymous referees are gratefully acknowledged.

CHAPITRE 5

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans la première partie de cette recherche, nous avons validé un protocole permettant l'étude de la sorption des congénères du toxaphène sur du sédiment utilisé comme MPS. Cette mise au point a permis d'évaluer correctement les coefficients de sorption d'un heptachlorobornane, le B7-1450, sur du sédiment marin en corrigeant les artéfacts de la mesure (Chapitre 2). Dans la seconde partie, nous avons examiné les comportements de sorption et de désorption du B7-1450 sur du sédiment dans des conditions de non-équilibre et d'équilibre en utilisant des modèles de sorption (Chapitre 3). Dans la troisième partie, nous avons étudié les processus de sorption, de désorption et de compétition de deux congénères du toxaphène qui sont persistants dans le biota (Chapitre 4). Dans cette section, nous résumerons les principaux résultats obtenus et proposerons des voies de recherche supplémentaires qui permettraient de compléter ou d'approfondir les résultats obtenus.

Les résultats de la première partie ont montré que des pertes de toxaphène peuvent être associées au protocole utilisé pour l'étude de la sorption. Nous avons donc évalué les pertes du congénère B7-1450 sur les parois du réacteur et durant le processus d'évaporation nécessaire pour concentrer les échantillons. Bien que les pertes sur les parois étaient relativement faibles, les

pertes par évaporation pouvaient atteindre 15% du B7-1450 en solution. Par conséquent, deux relations de correction des pertes ont été établies pour tenir compte des pertes du B7-1450 due à l'adsorption sur les parois du réacteur et à l'évaporation du solvant utilisé pour extraire le B7-1450. L'originalité de notre contribution dans l'évaluation des pertes du B7-1450 consistait à utiliser le PCB-55 comme standard de correction des pertes d'évaporation et à rapporter les pertes du B7-1450 sur les parois en fonction de sa concentration en solution. À notre connaissance, ces approches n'ont pas été explorées dans la littérature pour l'étude de la sorption des autres COHs.

Les équations correctives établies nous ont permis de valider le protocole d'extraction du B7-1450 à partir de la phase aqueuse. Le recouvrement de ce congénère de la phase aqueuse varie entre 94 et 100% pour les concentrations testées. Ces résultats montrent l'efficacité de la méthode d'extraction choisie pour récupérer le B7-1450 en solution. Cette méthode validée a permis d'éviter une surévaluation de la quantité de B7-1450 sorbée sur le sédiment et donc une surévaluation des coefficients de sorption du B7-1450.

La validation de cette méthode nous a permis de mettre en place un protocole d'étude de la sorption des congénères du toxaphène. Dans ce protocole général, nous avons évalué un ratio eau/sédiment de 1/400 qui permet de détecter le congénère étudié dans la phase aqueuse et d'avoir une sorption comprise entre 65 to 82% sur le sédiment. Les résultats de la cinétique de sorption ont permis de déterminer un temps de contact optimal (25 h) pour réaliser les expériences de sorption du B7-1450 à l'équilibre. De plus, les données de la cinétique de sorption ont montré l'absence de processus de dégradation physique ou biologique du B7-1450 dans le réacteur durant une période de 23 jours.

Ainsi, nous avons pu déterminer, pour la toute première fois, des coefficients de sorption (K_d et K_{oc}) expérimentaux du B7-1450. Ces coefficients sont relativement élevés avec des valeurs de K_{oc} variant entre $3,5 \times 10^4$ et $6,5 \times 10^4$ mL/g pour les concentrations testées. Les valeurs de K_d et K_{oc} obtenues avec la méthode validée ont été comparées à celles déterminées sans correction pour les pertes évaluées. Nos résultats montrent une surestimation des coefficients de sorption pouvant atteindre 38% si les corrections des pertes du B7-1450 ne sont pas effectuées. Pour quantifier le toxaphène en solution par la méthode d'extraction liquide-liquide, nous recommandons de tenir compte des pertes associées à l'adsorption du toxaphène sur les parois du réacteur et à l'évaporation reliée au processus de concentration des extraits. Par ailleurs, le B7-1450 pourrait être utilisé comme congénère modèle des heptachlorobornanes. En effet, les autres heptachlorobornanes pourraient avoir des affinités similaires à celui du B7-1450 pour les sédiments. Les valeurs de K_{ow} des heptachlorobornanes étudiés le plus souvent sont assez semblables ($1,6 \times 10^5$ à $3,2 \times 10^5$).

Les résultats obtenus dans cette première partie de l'étude sont les premiers à évaluer expérimentalement le coefficient de sorption du toxaphène et particulièrement de son congénère, le B7-1450, sur une MP du milieu aquatique. Les coefficients de sorption obtenus ($K_d > 100$) montrent une forte sorption du B7-1450 sur les sédiments (Wauchope et al., 2002). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles rapportées pour la sorption de HAPs sur la MPS provenant de l'EMSL (Tremblay et al., 2005). De plus, les valeurs de K_{oc} et de K_d du B7-1450 indiquent que ce congénère pourrait être immobile dans la MP comme les sédiments et les sols (Wauchope et al., 2002). Cependant, les investigations réalisées dans cette première partie de

l'étude ne permettent pas de conclure sur le devenir du B7-1450 dans le sédiment (séquestration/disponibilité) en fonction du temps, des conditions expérimentales et de sa concentration dans le système.

Dans la seconde partie, nous avons caractérisé les comportements de la sorption/désorption du B7-1450 sur du sédiment utilisé comme MPS, d'abord dans des conditions de non-équilibre afin de comprendre l'évolution de la sorption et de la séquestration du B7-1450 en fonction du temps. Ensuite, nous avons évalué la sorption et la séquestration du B7-1450 dans des conditions d'équilibre en utilisant des isothermes de sorption/désorption. Finalement, nous avons examiné les effets des propriétés du milieu (salinité et température) et des concentrations du B7-1450 dans le milieu sur la sorption et la séquestration de ce congénère.

L'étude de la distribution du B7-1450 entre le sédiment et la phase aqueuse à différents temps de contact (15 min à 7 jours) a montré une distribution du B7-1450 atteignant l'équilibre rapidement (984 min) pour les processus de sorption/désorption. La sorption du B7-1450 a probablement lieu, en majorité, sur une région du sédiment qui n'empêche pas le processus de désorption de se réaliser. Cette région pourrait être sur la MO relativement labile et hydrophobe du sédiment utilisé.

Cependant, l'évolution des processus de sorption/désorption a montré qu'une partie du B7-1450 est séquestrée (piégée) sur le sédiment. La séquestration du B7-1450 a diminué avec le temps. Le B7-1450 est 1.7 fois plus séquestré dans le sédiment pendant les premiers instants de contact comparativement à l'équilibre. Nos résultats suggèrent que le B7-1450 se sorbe

préférentiellement sur des sites de sorption de fortes énergies, au début du temps de contact, avant d'occuper les autres sites de moindre affinités. Toutefois, les conditions de non-équilibre ne permettent pas de prévoir le devenir d'un COH comme le toxaphène dans un écosystème aquatique à l'équilibre où les conditions de salinité, de température et les concentrations du COHs peuvent changer.

Nous avons traité les données des isothermes de sorption/désorption avec trois modèles de sorption, en l'occurrence, le modèle linéaire, de Langmuir et de Freundlich. Le meilleur ajustement des données a été obtenu avec le modèle de Freundlich quelque soient les conditions du milieu. Ce modèle a permis d'avoir la meilleure description de la sorption et de la désorption. Cependant, nous avons utilisé le modèle Langmuir afin d'avoir des informations complémentaires à celles du modèle Freundlich, comme l'évolution de la capacité d'adsorption (Q_L) du sédiment en fonction des conditions du milieu.

Les valeurs des paramètres de sorption obtenus pour le B7-1450 dans cette recherche, soit $\log K_F^S$ compris entre 2,83 et 3,07 (ng/g)/(ng/mL)ⁿ, K_d^S compris entre 560 et 1100 mL/g et K_{oc}^S compris entre 32000 et 60000 mL/g sont assez élevées et indiquent une sorption relativement importante du B7-1450 sur le sédiment du GSL. Cette sorption est plus accentuée lorsque la concentration du B7-1450 dans le milieu est faible.

Les résultats obtenus avec le modèle de Freundlich ont montré une sorption quasi linéaire du B7-1450 sur le sédiment utilisé avec un coefficient de linéarité élevé ($0,95 < n < 1,0$). Ce

comportement suggère que le B7-1450 est sorbé sur des sites de sorption qui possèdent, en majoritaire mais pas exclusivement, des énergies similaires comme cela a été rapporté pour d'autres sédiments (Wang et al., 2005). Un mécanisme de partition sur la MO et/ou une adsorption sur la MM pourrait être responsable de la sorption du B7-1450 sur le sédiment du GSL. Par ailleurs, le bon ajustement des modèles linéaire et de Langmuir aux données du B7-1450 suggère fortement qu'un mécanisme de partition joue un rôle important dans la sorption ou la désorption du B7-450 aux concentrations étudiées. En effet, les modèles linéaire et de Langmuir reflètent les meilleurs ajustements dans le cas d'une sorption d'un COH impliquant un mécanisme de partition sur des sites de sorption de faibles énergies. Ces sites pourraient être disponibles sur une MO peu aromatique et/ou sur la MM du géosorbant. De plus, les résultats obtenus avec ces trois modèles confirment les résultats obtenus préalablement dans les conditions de non-équilibre. Nos résultats sont en accord avec la nature labile et peu aromatique de la MO du sédiment du GSL utilisé comme MPS.

Les valeurs des paramètres de la désorption, comme $\log K_F^D(3,07-3,32)$ et $K_d^D(1100-2100)$ du B7-1450, sont plus élevées que celles de la sorption et suggèrent une séquestration du B7-1450. Par ailleurs, les indices d'hystérésis (HI) calculés ont montré une séquestration du B7-1450 par le sédiment quelque soient les conditions du milieu. Les valeurs de HI sont les plus élevées lorsque les concentrations de B7-1450 dans le milieu sont faibles et suggèrent une disponibilité moindre du B7-1450 dans l'eau. Cette séquestration est généralement associée à deux processus. Les molécules de B7-1450 peuvent être piégées sur la MO ou la MM composant la MPS. Dans ce cas, les molécules sont retenues sur les sites de fortes énergies de la MO ou

piégées dans les systèmes méso-/micropores de la MM et/ou de la MO. De plus, les cinétiques de sorption/désorption du B7-1450 montrent que la sorption et la désorption atteignent rapidement l'équilibre. Cependant, les cinétiques de sorption/désorption du B7-1450 montrent que la sorption ou la désorption atteignent rapidement l'équilibre.

Par ailleurs, la salinité et la température peuvent influencer le devenir du B7-1450 et des congénères du toxaphène en milieu aquatique. Quelques études seulement rapportent à la fois les effets de la salinité et de la température sur la sorption des COHs sur de la MP en milieu aquatique (Zhao et al., 2003; Tremblay et al., 2005). Nous avons montré dans cette étude, par les processus de sorption/désorption, que la salinité et la température ont des effets significatifs sur la disponibilité du B7-1450 dans l'eau et sa séquestration dans le sédiment.

Nos résultats ont montré qu'une augmentation de la salinité dans le milieu induisait une augmentation de la sorption de B7-1450 avec des coefficients de sorption plus importants. Ce phénomène est associé à l'augmentation de la force ionique dans le système qui diminue la solubilité du B7-1450 dans le milieu et ainsi favorise sa sorption sur le sédiment. À ce phénomène, il peut s'ajouter une augmentation de la capacité de sorption du sédiment due à une contribution de la MOD du milieu à la MOP du sédiment. En effet, nous avons observé une diminution d'environ de moitié de la teneur en carbone organique dissous (COD) dans le milieu à haute salinité comparativement à celui de faible salinité. De plus, l'augmentation de la salinité du milieu peut induire un changement de la structure de la MOP qui peut devenir plus hydrophobe. Ainsi, la capacité d'interaction de la MOP avec le B7-1450 pourrait croître. Par ailleurs, le modèle de Langmuir confirme les résultats obtenus avec une augmentation de la capacité de

sorption Q_L du sédiment lorsque la salinité augmente. Par contre, l'augmentation de la salinité a induit une diminution de la fraction de B7-1450 séquestrée sur le sédiment. La fraction de B7-1450 séquestrée sur le sédiment de GSL est en moyenne trois fois moins importante dans le milieu de haute salinité. Il est possible d'envisager que la précipitation de la MOD, à basse salinité, pourrait empêcher la séquestration de B7-1450 dans les systèmes de spores (mésopores/micropores). Néanmoins, la séquestration importante de B7-1450 dans les conditions de basse température et salinité est en contradiction avec l'effet de la précipitation de la MOD.

Les résultats obtenus montrent aussi un impact significatif de la température sur les processus de sorption et de désorption du B7-1450 sur le sédiment. Les coefficients de sorption du B7-1450 sont moins importants dans le milieu à température élevée. L'augmentation de la solubilité du B7-1450 dans la phase aqueuse pourrait expliquer ce phénomène (Schwarzenbach, 1993). L'augmentation de température a également provoqué une diminution de la fraction de B7-1450 séquestrée par le sédiment. Cette diminution pourrait s'expliquer par une augmentation du processus de désorption à cause de l'augmentation des mouvements des molécules (Delle Site, 2001; Pikaar et al., 2006).

L'effet de la concentration initiale du B7-1450 sur sa sorption dans le milieu est mitigé dans l'intervalle des concentrations testées (0,25 à 50 ng/mL). Les coefficients de sorption (K_d^S) sont plus importants à faibles concentrations de B7-1450 (0,25 à 1 ng/mL) dans les milieux à température élevée quelque soit leur salinité. Cependant, les K_d^S du B7-1450 ne sont pas significativement différents dans le milieu à salinité importante et à température basse. De plus,

l'analyse des coefficients de désorption (K_d^D) du B7-1450 en fonction des concentrations du B7-1450 préalablement sorbées (q^S) sur le sédiment (0,06 à 14 $\mu\text{g/g}$) ne montre pas un effet significatif sur la désorption dans les milieux à température élevée. À basse température, les faibles q^S de B7-1450 semblent plus retenus par le sédiment.

Dans la troisième partie, les savoirs acquis dans l'étude de la sorption et désorption du B7-1450 ont été mises à profit pour l'étude des comportements de sorption, de désorption et de compétition des congénères B8-1413 et B9-1679. Des équations correctives des pertes dues à l'adsorption sur les parois et au processus d'évaporation ont été établies pour le B8-1413 et le B9-1679. Les relations établies montrent que les pertes par évaporation du B8-1413 sont plus importantes comparativement au B9-1679. De plus, les pertes sur les parois sont comprises entre 2% à 6.6% pour les deux congénères. Ces équations correctives nous ont permis de valider l'extraction de ces congénères de la phase aqueuse avec des pourcentages de recouvrement élevés (97 à 104 %) pour les concentrations testées.

Les études des isothermes de sorption et de désorption du B8-1450 et du B9-1679 ont été effectuées. Les résultats ont été traités avec les modèles linéaire et de Freundlich. Les résultats obtenus avec le modèle de Freundlich sont présentés dans le Tableau 5.1 et comparés avec ceux du congénère B7-1450. Le Tableau 5.1 montre des coefficients de sorption du B8-1450 et du B9-1679 sur le sédiment du GSL qui sont trois fois supérieures à celui du B7-1450. Dans un contexte environnemental, nos résultats sont en accord avec les faibles concentration B8-1413 et B9-1679 observé dans les eaux du lac Supérieur comparativement aux heptachlorobornanes (Swackhamer,

1998 ; Muir et al., 2006). En effet, un processus de sorption des heptachlorobornanes moins importants dans ces systèmes pourrait expliquer ces résultats. Cependant, la sorption n'est pas le seul processus impliqué dans les interactions des COHs avec la MPS. Il est également important de tenir compte du processus de désorption pour mieux comprendre la distribution de ces congénères dans l'environnement.

En outre, notre étude a montré des comportements de sorption/désorption (cinétique et isotherme) du B8-1413 et du B9-1679 sur le sédiment du GSL sont similaires. Cette similarité suggère que les mêmes processus sont responsables de la sorption et de la désorption de ces deux congénères sur des sites de sorption semblables. La structure des molécules sorbées pourrait jouer un rôle dans ce type de sorption comme cela a été observé pour les HAPs (Oren et al., 2005). Ainsi, le comportement du B8-1413 et du B9-1679 sur le sédiment du GSL pourrait être attribué à la similarité de l'arrangement de la structure du cycle 2-*exo*,3-*endo*,5-*exo*,6-*endo* pour ces deux congénères.

Tableau 5.1 : Paramètres de sorption et de désorption du B7-1450, B8-1413 et B9-1679 obtenus avec le modèle de Freundlich.

Parameters		B8-1413	B9-1679	B7-1450
Sorption	$\text{Log } K_F^S$ ^a	3.57 (0.02) ^f	3.55 (0.01)	3.07 (0.01)
	Z ^c	15	14	15
	r^2	0.992	0.996	0.998
	n	0.952 (0.024)	0.918 (0.016)	0.983 (0.005)
	K_{oc} ^b	$C_e = 0.1$	200 000	200 000
		$C_e = 1$	190 000	180 000
		$C_e = 5$	170 000	160 000
	K_d^S ^b	3400 (247)	3000 (140)	1100 (8)
	$\text{Log } K_F^D$ ^a	3.68 (0.01)	3.67 (0.01)	3.32 (0.01)
	Z	15	14	15
Desorption	r^2	0.996	0.998	0.998
	n	0.947 (0.017)	0.946 (0.013)	0.985 (0.007)
	HI ^e	$C_e = 0.1$	0.30	0.15
		$C_e = 1$	0.35	0.28
		$C_e = 4$	0.36	0.31
	K_d^D ^b	4400 (76)	4200 (130)	2100 (9)

^a K_F (ng/g)/(ng/mL)ⁿ; ^b K_d or K_{oc} (mL/g); ^c Number of observations; ^d Concentration at equilibrium (ng/mL); ^e Hysteresis index; ^f Value and (Standard error (n = 3)).

Par ailleurs, les résultats des études de compétition entre le B8-1413, le B9-1679 et le B7-1450 dans un système « bi-solute » ont montré une absence de compétition entre ces congénères. Ces observations suggèrent une sorption majoritaire de ces trois congénères sur des sites de sorption de faibles énergies qui peuvent être disponibles en nombre suffisamment important sur la MO.

Cependant, les congénères de B8-1413 et de B9-1679 ne sont pas exclusivement sorbés sur les sites de faibles énergies comme l'indiquent les résultats du modèle de Freundlich. Les résultats montrent une faible non-linéarité ($0,91 < n < 1$) de la sorption de B8-1413 et de B9-1679 qui est plus accentuée que celle observée pour le congénère B7-1450 ($n = 0,98$) dans les mêmes conditions. Cette légère non-linéarité pourrait être associée à la sorption du B8-1413 et du B9-1679 sur des sites de sorptions (ou de « piégeages ») spécifiques comme les systèmes de méso-/micropores de la MO/MM ou les sites de sorption d'énergie élevée.

Les résultats de désorption montrent une séquestration des congénères B8-1413 et de B9-1679 sur le sédiment du GSL. Cependant, cette séquestration est environ deux fois moins importante que celle observée pour le B7-1450 dans les mêmes conditions (Tableau 5.1) comme l'indiquent les valeurs de HI. À la lumière de ces résultats, nous pouvons affirmer que le B8-1413 et le B9-1679 sont susceptibles d'être plus disponibles dans l'eau comparativement au congénère B7-1450. La faible séquestration du B8-1413 et du B9-1679 dans le sédiment peut probablement s'expliquer par leur taille qui sont plus importantes que celles du B7-1450. En effet, les composés ayant des tailles plus importantes sont susceptibles d'être moins retenus par la MPS à cause de

leur faible capacité à pénétrer dans les systèmes de méso-/micropores ou de diffuser dans le sédiment comme cela a été observé pour d'autres COHs (Ran et al., 2003).

Du point de vue environnemental, nos résultats montrent que les congénères B8-1413 et B9-1679 pourraient s'associer fortement à la MPS ou toute autre MOP en suspension. Cette MPS ou MOP peut constituer un vecteur important de transfert de ces congénères vers les mammifères marins (Turner and Millward, 2002). De plus, une disponibilité plus importante de ces congénères dans l'eau, suite au processus de désorption, suggèrent que le processus de dégradation du toxaphène dans le sédiment n'est pas entièrement responsable de l'absence de ces congénères dans le sédiment. En effet, le processus de désorption peut aussi contribuer à l'absence de ces congénères dans le sédiment en libérant les B8-1413 et le B9-1679 dans l'eau.

Enfin, les comparaisons des observations environnementales avec les résultats obtenus pour les congénères étudiés permettent de faire ressortir la contribution de nos résultats dans la compréhension de leurs distributions dans l'environnement marin. Comme le montre le Tableau 5.2, la forte teneur de B7-1450 dans les sédiments et sa faible teneur dans l'eau sont en accord avec la forte sorption et la séquestration élevée de ce composé sur le sédiment du GSL. En effet, une forte sorption et une séquestration élevée induiraient une faible (bio)disponibilité de B7-1450 dans le milieu marin. Les faibles concentrations des congénères B8-1413/B9-1679 dans les sédiments semblent contradictoire avec leur forte sorption sur le sédiment du GSL. Cependant, la faible séquestration de ces composés sur le sédiment du GSL est en accord avec les observations environnementales (faible teneur dans le sédiment).

Tableau 5.2 : Comparaisons des observations environnementales et des résultats obtenus dans cette étude pour les congénères B7-1450, B8-1413 et B9-1679.

Coomposés	Observations environnementales		Résultats obtenus	
	Sédiment	biote	Sorption	séquestration
B7-1450	Élevée	Faible	Élevée	Plus élevée / B8-1413
B8-1413 ou B9-1679	Négligeable	Élevée	Plus élevée / B7-1450	Moins élevée / B7-1450

De plus, les fortes teneurs de B8-1413/B9-1679 observées dans le biote suggèrent une disponibilité plus importante de ces composés dans l'environnement marin. Ces observations sont en accord avec la faible séquestration de ces composés sur le sédiment du GSL. Les résultats précédents suggèrent, qu'il est adéquat de considérer à la fois les processus de sorption et de désorption pour mieux comprendre la distribution des COHs dans l'environnement. Malheureusement, peu de travaux publiés se sont intéressés à la fois aux études de sorption et de désorption des COHs sur la MP.

Les travaux réalisés dans cette étude ouvrent de nombreuses perspectives pour mieux comprendre la distribution des congénères persistants du toxaphène dans différents milieux aquatiques. L'approche utilisée dans cette étude pour corriger les pertes des congénères du toxaphène pourra être utilisée dans des études futures utilisant un protocole d'extraction liquide-liquide pour comprendre les comportements de sorption d'autres congénères du toxaphène.

Il serait judicieux aussi de déterminer l'enthalpie de sorption (ΔH_s) des trois congénères de toxaphène étudiés dans cette recherche. Le ΔH_s peut être utilisé pour estimer le type de réaction (exo- ou endothermique) impliqué dans les interactions du toxaphène avec le sédiment. Les données ainsi obtenues peuvent aussi être utilisées pour discuter du mécanisme impliqué dans la sorption en corrélation avec les caractéristiques de la MO du sédiment comme le suggère Huang et Weber (1997b). Il est possible de déterminer la valeur du ΔH_s à l'aide du diagramme de van't Hoff qui est le résultat de la constante de distribution (K_d) en fonction de l'inverse de la température (T^{-1}) du système. Il est nécessaire d'évaluer la valeur de K_d avec au minimum trois températures différentes.

Il nous semble également nécessaire de poursuivre l'étude des comportements de sorption des congénères B7-1450, B8-1413 et B9-1679 sur de MP provenant de milieux différents de celui utilisé dans notre étude. Il pourrait s'agir, par exemple, de MP provenant de sol, d'une tourbe et d'une rivière. En effet, la tourbe, constituée d'une MO assez récente manifeste une sorption moins importante pour les COHs par rapport aux sols dont la MO qui le compose a subi une dégradation avancée (Chiou, 2002). La compilation des comportements sur ces différents sorbants permettrait de généraliser les comportements de sorption (sorption, disponibilité, séquestration...etc.) du toxaphène sur la MP en général. En effet, les comportements de sorption et de désorption d'un COH sont fortement influencés par la teneur en carbone organique, la nature de la MO (polarité), la composition en MM et la teneur en MM de la MP présente dans le milieu (Huang et al., 2003, Ran et al., 2003, Wang et al., 2005).

Il serait aussi intéressant d'étudier la sorption/désorption de quelques congénères des BPCs ayant des propriétés proches des congénères B7-1450, B8-1413 et B9-1679 sur les sédiments du GSL afin de mieux comprendre les différences de distribution observée entre ces deux groupes de composés dans le milieu marin.

Il serait aussi pertinent de mesurer l'effet de la MOD ou des substances humiques dissoutes sur les coefficients de sorption et de désorption des congénères étudiés dans cette recherche. Deux approches peuvent être utilisées pour évaluer les effets de la MOD. La première approche consiste à dissoudre différentes concentrations d'acides fulviques (AF), préalablement extraites du sédiment du GSL, dans la phase aqueuse du réacteur de sorption et d'évaluer les

effets de cette MOD sur les coefficients de sorption des congénères sur le sédiment du GSL. La deuxième approche consiste à déterminer la fraction de toxaphène associée à la MOD du réacteur de sorption afin d'évaluer l'effet de la MOD sur la sorption des congénères. Toutefois, cette approche nécessite d'utiliser, en plus de la méthode d'extraction liquide-liquide, une nouvelle méthode d'extraction en l'occurrence la méthode de micro-extraction par phase solide (SPME) qui permet de déterminer la fraction de toxaphène « libre » dans la phase aqueuse (Poerschmann et al., 1997). La différence entre la fraction de toxaphène en solution (déterminée dans cette étude) et la fraction de toxaphène libre permettrait d'obtenir la fraction liée à la MOD. Par conséquent, il sera possible de déterminer le coefficient de sorption de chaque congénère étudié sur la MOD.

Finalement, une étude sur la disponibilité des congénères le B8-1413 et le B9-1679 pour la matrice biologique (biote) permettrait d'améliorer grandement notre connaissance sur la bioaccumulation des ces congénères dans la matrice biologique. Cette étude pourrait être entreprise en utilisant une espèce de poisson « sentinelle » de la contamination. Cette espèce pourrait être mise en contact avec de la MPS ayant préalablement sorbée des quantités de B8-1413 et B9-1679 connues.

BIBLIOGRAPHIE

- Ackerman, A.H. et R.J. Hurtubise. 2000. The effects of adsorption of solutes on glassware and teflon in the calculation of partition coefficients for solid-phase microextraction with IPS paper. *Talanta*, 52, 853-861.
- Aiken, G.R., D.M. McKnight, R.L. Wershaw et P. MacCarthy. 1985. In *Humic substances in soil, sediment, and water* (eds. Aiken G.R., McKnight D.M., Wershaw R.L., MacCarthy P.) Wiley interscience, New York. p 1-9.
- Akim, E L. 1978. Cellulose bellwether or old hat. *Chemtech.*, 8, 676-682.
- Andrews, P. et W. Vetter. 1995. A systematic nomenclature system for toxaphene congeners. *Chemosphere*, 31, 3879-3886.
- Angerhöfer, D., L. Kimmel, G. Koske, G. Fingerlinh, J. Burhenne et H. Parlar. 1999. The role of biotic and abiotic degradation processes during the formation of typical toxaphene pick patterns in aquatic biota. *Chemosphere*, 39, 563-568.
- Baltussen, E., P. Sandra, F. David, H.-G. Janssen et C. Cramers. 1999. Study into the equilibrium mechanism between water and poly(dimethylsiloxane) for very apolar solutes: Adsorption or Sorption?. *Anal. Chem.*, 71, 5213-5216.
- Benner, R.H. 1998. Cycling of dissolved organic matter in the ocean. Dans: *Aquatic humic substances: ecology and biogeochemistry*. D.O. Hessen et L.J. Tranvik (éditeurs). Springer-Verlag. Berlin, pp. 317-331.
- Bidleman, T.F., R.L. Falconer et M.D. Walla. 1995. Toxaphene and other organochlorine compounds in air and water at resolute bay, N.W.T., Canada. *Sci. Total Environ.*, 160-161, 55-63.
- Bidleman, T.F., H. Alegria, B. Ngabé et C. Green. 1998. Trends of chlordane and toxaphene in ambient air of Columbia South Carolina. *Atmos. Environ.*, 38, 1849-1956.
- Bidleman, T.F., A.D. Leone et R.L. Falconer. 2003. Vapor pressures and enthalpies of vaporization for toxaphene congeners. *J. Chem. Eng. Data*, 48 : 1122-1127.
- Bidleman, T.F. et A.D. Leone. 2004. Soil-air exchange of organichlorines in the southern United States. *Environ. Pollut.*, 128, 49-47.

- Brackevelt, E., G.T. Tomy et G.A. Stern, 2001. Comparison of an individual congener standard and technical mixture toxaphene in the environmental matrices by HRGC/ECNI-HRMS. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 3513-3518.
- Buffle, 1990. The analytical challenge posed by fulvic and humic compounds. *Anal. Chem. Act.*, 232, 1-2.
- Burgess, R.M. 2004. Rôle of black carbon in the partitioning and the bioavailability of organic pollutants. *Environ. Toxicol. Chem.*, 23, 2531-2533.
- Burhenne, J., D. Hainzl, L. Xu, B. Vieth, L. Alder et H. Parlar. 1993. Isolation and characterization of environmental single toxaphene components. *Chemosphere*, 27, 1857-1863.
- Burns, K.A. et J.P. Villeneuve. 1983. Biogeochemical processes affecting the distribution and vertical of hydrocarbon residues in the coastal Mediterranean. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 995-1006.
- Buser, H.R., P. Haglund, M.D. Müller, T. Poiger et C. Rappe. 2000. Rapid degradation of toxaphene in sewage sludge. *Chemosphere*, 40, 1213-1220.
- Carvalho, F.P., S. Montenegro-Guillén, J.P. Villeneuve, C. Cattini, I. Tolosa, J. Bartocci, M. Lacayo-Romero et Cruz-Granja A. 2003. Toxaphene residues from cotton fields in soil and in coastal environment of Nikaragua. *Chemosphere*, 53, 627-636.
- Carter, M.C.; J.E. Kilduff et Jr.W.J. Weber. 1995. Site energy distribution analysis of the preloaded adsorbents. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1773-1780.
- Catalan, J., et M. Ventura. 2004. Roles of food and water in the bioaccumulation of organochlorine counpounds in hight mountain lake fish. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 4269-4275.
- Chen, Y.X., H.L. Chen, Y.T. Xu et M.W. Shen. 2004. Irreversible sorption of the pentachlorophenol to sediments: experimental observations. *Environ. Int.*, 30, 31: 37.
- Chen, S. et M.C. Nyman. 2007. Sorption and desorption of benzidine in different solvent-sediment systems. *Chemosphere*, 66, 1523-1534.
- Chiou, C.T., P.E. Poter et D.W. Schmedding. 1983. Partition equilibria of non-ionic organic compounds between soil organic matter and water. *Environ. Sci. Technol.*, 17, 227-231.

- Chiou, C.T. 2002. Partition and adsorption of organic contaminants in environmental systems. Wiley interscience : John wiley & sons, inc., 257 pages.
- Coham, W.E. et T.F. Bidleman. 1991. Estimating the atmospheric deposition of organochlorines contaminants to the Arctic. *Chemosphere*, 22, 165-188.
- Cornelissen, G. et Ö. Gustafsson. 2004. Sorption of phenanthrene to environmental black carbon in sediment with and without organic matter and native sorbates. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 148-155.
- Cornelissen, G., P.C.M. Van Noort, J.R. Parsons et H.A.J. Govers. 1997. Temperature dependence of slow adsorption and desorption kinetics of organic compounds in sediment. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 454 - 460.
- Cousins I.T. et K.C. Jones 1998. Air soil exchange of semi volatile organic compounds (SOCs). *Environ. Pollut.*, 102, 105-118.
- de Geus, H.-J., H. Besselink, A. Brouwer, J. Klungsøyr, B. McHugh, E. Nixon, G.G. Rimkus, P.G. Wester et J.de Boer. 1999. Environmental occurrence, analysis and toxicology of toxaphene compounds. *Environ. Health Persp.*, 107, 115-144.
- Delle Site, A. 2001. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 30, 187-439.
- Donald, D.B., G.A. Stern, D.C.G. Muir, B.R. Fowler, B.M. Miskimmin et R. Bailey. 1998. Chlorobornanes in water, fish, sediment in treated and untreated lakes in western Canada. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 1391-1397.
- Fingerling, G.M. 1998. Investigations on degradation of toxaphène in contaminated soils and characterization of the major products. *Fresen. Environ. Bull.*, 7, 532-536.
- Fisk, A.T., R.J. Norstrom, C.D. Cymbalysty et D.C.G. Muir. 1998. Dietary accumulation and depuration of hydrophobic organochlorines : Bioaccumulation parameters and their relationship with octanol/water coefficient. *Environ. Toxicol. Chem.*, 30, 951-961.
- Fisk, A.T., B. Rosenberg, C.D. Cymbalysty, G.A. Stern et D.C.G. Muir. 1999. Octanol-water partition coefficients of toxaphene determined by "slow stirring method. *Chemosphere*, 39, 2549-2562.

- Førøeid, S., T. Rundberget, S. Tørbjorn, W. Øystein et J.U. Skaare. 2000. Determination of toxaphenes in fish and marine mammals. *Chemosphere*, 41, 521-528.
- Gagné, J.P., C.M., Couillard, D. Girard, B. Gouteux, M. Lebeuf, C.J. Robertge et G. Stern. 2002. Le toxaphène dans l'écosystème marin du Saint-Laurent : état de la contamination, écotoxicologie et santé humaine. Rapport pour le projet IRST 207. Rimouski, QC, 40 pages.
- Gewurtz, S.B., P.A Helm, J. Waltho, G.A., Stern, E. J., Reiner, S. Painter et C.H. Marvin. Spatial distribution and temporal trends in sediment contamination in Lake St.Clair. *J. Great Lakes Res.*, 33 : 668-685.
- Glaser, J.A., D.L. Foerst, G.D. McKee, S.A. Quave, et W.L. Budde. 1981. Trace analysis for wastewaters. *Environ. Sci. Technol.*, 15, 1426-1435.
- Gouteux, B., M. Lebeuf, S. Trottier et J.P. Gagné. 2002. Analysis of six relevant toxaphene in biological samples using ion trap MS/MS. *Chemosphere*, 49, 183-191.
- Gouteux, B., M. Lebeuf, D.C.G. Muir et J.P. Gagné. 2003. Level and temporal trends of toxaphene congeners in Beluga Whales (*Delphinapterus leucas*) from the St. Lawrence Estuary, Canada. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 4603-4609.
- Gouteux, B., M. Lebeuf, M.O. Hammill, C.G. Muir et J.P. Gagné. 2005. Comparison of toxaphene congeners levels in five seal species from eastern Canada: what is the importance of biological factor? *Environ. Sci. Technol.*, 39, 1448-1454.
- Granmo, A., R. Ekelund, M. Berggren, E. Brorstrom-Lunden et P. Bergqvist. 2000. Temporal trend of organochlorine marine pollution indicated by concentration in mussels semipermeable membrane devices, and sediment. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 3324-3329.
- Grathwohl, P. 1990. Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons : Application on K_{oc} correlations. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1687-1693.
- Guerin, T.F. 1999. Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) residues from a clay soil using sonication and soxhlet procedure : a comparative study. *J. Environ. Monit.*, 1, 63-67.

- Gunasekara, A., M.J. Simpson et B. Xing. 2003. Identification and characterization of sorption domains in soil organic matter using structurally modified humic acids. *Environ. Sci. Technol.*, 3, 852-858.
- Gunasekara, A.S. et Xing B. 2003. Sorption and desorption of naphthalene by soil organic matter : Importance of Aromatic and Aliphatic compounds. *J. Environ. Qual.*, 32, 240-246.
- Gustafson, D.I. 1989. Groundwater ubiquity score: A simple method for assessing pesticide leachability. *Environ. Toxicol. Chem.*, 8, 339-357.
- Gustafsson, Ö., F. Haghseta, C. Chan, J. Macfarlane et P. M. Gschwend. 1997. Quantification of the dilute sedimentary soot phase : implications for PAH speciation and bioavailability. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 203-209.
- Hansen, B.G.; A.B. Paya-Perez; M. Rahman et B.R. Larsen. 1999. QSARs for the K_{ow} and K_{oc} of PCB congeners: a critical analysis of data, assumptions and statistical approaches. *Chemosphere*, 39, 2209-2228.
- He, Y., J. Xu, H. Wang, Z. Ma et Z. Chen. 2006. Detailed sorption isotherms of the pentachlorophenol on soils and its correlation with soil properties. *Environ. Res.*, 101, 362-372.
- Hedges, J.I. et R.G. Keil. 1995. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Mar. Chem.*, 4, 81-115.
- Hobbs, K.E, M. Lebeuf et M.O Hammill. 2002. PCBs and OCPs in male harbour, grey, harp and hooded seals from the Estuary and Gulf of St Lawrence, Canada. *Sci. Total Environ.*, 296, 1-18.
- Hobson, K.A., A. Fisk, N. Karnovsky, M. Holst, J.M. Gagnon et M. Fortier. 2002. Stable isotope ($\delta^{13}C$ $\delta^{15}N$) model for the north water food web : implication for evaluating trophodynamics and the flow of energy and contaminations. *Deep-Sea Res. PT. II*, 49, 5131-5150.
- Hoh, E. et R.A. Hites, 2004. Sources of toxaphène and other organochlorine pesticides in North America as determined by air measurements and potential sources contribution function analyses. *Environ. Sci. Technol.*, 38 : 4187-4194.

- Huang, W., M.A. Schlautman et W.J. Jr. Weber. 1996. A distributed reactivity model for sorption by soil and sediments. 5. The influence of near surface characteristics in mineral domains. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2993-3000.
- Huang, W. et Jr. W.J. Weber. 1997a. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. Relationships between desorption, hysteresis and the chemical characteristics of organic domains. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2562-2569.
- Huang, W. et Jr. W.J. Weber. 1997b. Thermodynamic considerations in the sorption of organic contaminants by soils and sediments. 1. The Isosteric Heat Approach and Its Application to Model Inorganic Sorbents. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 3238-3243.
- Huang, W. et W.J. A Weber Jr. 1998. Distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 11. Slow concentration-dependent sorption rates. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 3549-3555.
- Huang, W., H. Yu et W.J. Jr. Weber. 1998. Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic compounds by soils and sediments. 1. A Comparative analysis of experimental protocols. *J. Contam. Hydrol.*, 31, 129-148.
- Huang, W., P.P. Peng, Z. Yu et J. Fu. 2003. Effect of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Appl. Geochem.*, 18, 955-972.
- Hulscher, Th. E.M. et G. Cornelissen 1996. Effect of temperature on sorption equilibrium and sorption kinetics of organic micropollutants- a review. *Chemosphere*, 32, 609-626.
- Jantunen, L.M.M. et T.F. Bidleman. 2000. Temperature dependant Henry law constant for technical toxaphene. *Chemosphere-Glob. Change Sci.*, 2, 225-231.
- Jones, K.C., de Voogt, P., 1999. Persistent organic pollutants (POPs) : state of the science. *Environ. Pollut.*, 100, 209-221.
- Jönsson, A., Ö. Gustafsson, J. Axelman et H. Sundberg. 2003. Global accounting of PCBs in the continental shelf sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 245-255.
- Ju, D. et T.M. Young. 2005. The influence of natural organic matter rigidity on the sorption, desorption, and competitive displacement rates of 1,2-Dichlorobenzene. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 7956-7963.

- Kan, A.T., G.F.M. Hunter, W. Chen et M.B. Tomson. 1997. Irreversible adsorption of and tetrachlorobiphenyl to Lula and surrogate sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2176-2185.
- Kan, A.T., G.F.M. Hunter, W. Chen, C.H. Ward, et M.B. Tomson. 1998. Irreversible sorption of neutral hydrocarbons to sediments: experimental observations and model predictions. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 892-902.
- Karapanagiotti, H.K., J. Childs et D. A. Sabatini, 2001. Impacts of heterogeneous organic matter on Phenanthrene sorption: different soil and sediment samples. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 4684-4690.
- Karickhoff, S.W., D.C. Brown et D.A. Scott. 1979. Sorption of hydrophobic pollutants in natural sediment. *Water Res.*, 13, 241-248.
- Kelly, B.C., M.G. Ikonomou, J.D. Blair, A.E. Morin et F.A.P.C. Gobas. 2007. Food Web-specific biomagnification of persistent organic pollutants. *Science*, 317, 236-239.
- Kohl, S.D. et J.A. Rice. 1998. The binding of contaminants to humin : a masse balance. *Chemosphere*, 36, 251-261.
- Kile, D.E., C.T. Chiou, H. Zhou, H. Li et O. Xu. 1995. Partition of non polar organics pollutants from water to soils and sediments organic matters. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1401-1406.
- Killops, D.K. et V.J. Killops. 1993. An introduction to organic geochemistry. Longman Scientific & Technical. New York.
- Korytar, P., L.L.P. van Stee, P.E.G. Léonards, J. de Boer et Brinkman U.A.Th., 2003. Attempt unravel the composition of toxaphene by comprehensive two-dimensional chromatography with selective detection. *J. Chromatogr. A*, 994, 179-189.
- Koyuncu, H., A.R. Kul, N. Yildiz, A. Çalimli, H. Ceylan. 2007. Equilibrium and kinetic studies for the sorption of 3-methoxybenzaldehyde on activated kaolinites. *J. Haz. Mat.*, 141, 128-139.
- Kwok, C.K.; K.C.Loh 2003. Effects of Singapore soil type on the availability of nutrients in soil bioremediation. *Adv. Environ. Res.*, 7, 889-900.
- LacayoR, M., B. van Bavelb et B. Mattiasson, 2004. Degradation of toxaphene in water during anaerobic and aerobic conditions. *Environ. Pollut.*, 130, 437- 443.

- LaMP, 2000. Lake Michigan Lakewide Management Plan. Appendix B. Physical and chemical properties. USEPA.
- LeBoeuf, E.J. et W.J. Weber. 1997. A distributed reactivity model for sorption by soil and sediments : 8. Identification of a humique acide glass transition and a logic for invoking polymer sorption theory. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 1697-1702.
- LeBoeuf, E.J. et Jr W.J. Weber. 2000. Macromolecular characteristics of natural organic matter: 2. Sorption and desorption behavior. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 3632-3640.
- Lebeuf, M., M. Noël, S. Trottier et L. Measures . 2007. Temporal trend (1987-2002) of persistent, bioaccumulative and toxic (PBT) chemicals in beluga whales (*Delphinapterus leucas*) from the St. Lawrence Estuary, Canada. *Chemosphere*, 383, 216-231.
- Lee, C.L. et L.J. Kuo. 1999. Quantification of the dissolved organic matter effect on the sorption of hydrophobic organic matter effect on the sorption of hydrophobic organic pollutant: application of overall mechanistic sorption model. *Chemosphere*, 38, 807-821.
- Lesan, H.M. et A . Bhandari. 2003. Atrazine sorption on surface soils: time-dependence phase distribution and apparent desorption hysteresis. *Water Res.*, 37, 1644-1654.
- Li, Y.F., T.F. Bidleman et L.A. Barie. 2001. Toxaphene in the United States : 2. Emissions and residues *J. Geophys. Res. (atm.)*, 106, 17927-17938.
- Limousin, G.; J.-P. Gaudet; L. Charlet; S. Szenknect; V. Barthès et M. Krimissa. 2007. Sorption isotherms : A review on physical bases, modelling and measurement. *Appl. Geochem.*, 22, 249-275.
- Libes, S.M. 1992. An introduction to marine biogeochemistry. John Wiley et Son. 734 pages.
- Lohman, R., R.M. Burgess, M.G. Gantwell, S.T. Ryba, J.K. McFarlane et P.M. Gschwend. 2004. Dependancy of polychlorinated biphenyl and polycyclic aromatic hydrocarbon bioaccumulation in *Mya Arenaria* on both water and column and sediment bed chemical activities. *Environ. Toxicol. Chem.*, 23, 2551-2562.
- Lu, A.H. et Zheng J.T. 2001. Study of Microstructure of High-Surface-Area Polyacrylonitrile Activated Carbon Fibers. *J. colloid. Interface Sci.*, 236, 369-374.
- Luthy, R.G, G.R. Aiken, M.L. Brusseau, S.D. Cunningham, P.M. Gschwend, J.J. Pignatello, M. Reinhard, S.J Traina, J.W.Jr. Weber et J.C. Westall. 1997. Critical review: Sequestration

- of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 3341-3347.
- Mabey, W.R., J.H. Smith, R.T. Podoll, H.L. Johnson, T. Mill, T.-W. Chou, J. Gates, I. Waight Partridge, H. Jaber et D. Vandenberg. 1982. Aquatic Fate Process Data for Organic Priority Pollutants. U.S. Environmental Protection Agency, EPA 440/4-81-014, NTIS PB87-169090, Washington, DC.
- Mackay, D., W.Y. Shiu et K.C. Ma., 1997. Illustrated handbook of Physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Pesticide chemicals. Lewis Publishers. Chelsea. Vol. 5, pp 812.
- Mackay, D. et Fraser A. 2000. Bioaccumulation of persistent organic chemicals : mechanisms and models. *Environ. Pollut.* 110, 375-391.
- Maruya, K., S.G.Wakham, W. Vetter, L. Francescose. 2000. Prominent chlorobornanes residues in estuary sediment contaminated with toxaphene. *Environ. Toxicol. Chem.*, 19, 2198-2203.
- Marvin, C., G. Stern, E. Reiner, K., MacPherson, T. Kolic, E. Braekevelt et S. Painter. 2002. Spatial and temporal trends in persistent organic pollutants in lake Ontario sediments. *Organohalogen Comp.*, 56, 453-456.
- McCall, P.J., R.L.Swann, D.A. Laskowski, S.M. Unger, S.A. Vrona, et H.J. Dishburger. 1980. Estimation of the chemical mobility in the soil from the liquid chromatographic retention times. *B. Environ. Contam. Tox.* 24, 190-195.
- Mcdonald, J.G. et Hites R.A. 2003. Radial dilution model for the distribution of toxaphène in the United States and Canada on the basis of measured concentrations in tree bark. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 475-481.
- McDowell, L.L., G.H. Willis, C.E. Murphree, L.M. Southwick, S. Smoth. 1981. Toxaphen and sediment yields in runoff from a Mississippi delta watershed. *J. Environ. Qual.* 10, 120-125.
- Means, J.C. 1995. Influence of salinity upon sediment-water partitioning of aromatic hydrocarbons. *Mar. Chem.*, 51, 3-16.
- Millero, F.J. 1996. Chemical Oceanography. CRC Press, New York. 469 pages.

- Miskimmin, B. M., D.C.G. Muir, D.W. Schindler, G.A. Stern et N.P. Grift. 1995 Chlorobornanes in sediment and fish 30 years after treatment of toxaphène in lakes. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2490-2495.
- Morelis, S., H.H. Heuvel; et P.C.M. Noort. 2007. Competitive between phenanthrene, chrysene, and 2,5-dichlorobiphenyl for high-energy adsorption sites in a sediment. *Chemosphere*, 68, 2028-2032.
- Muir, D.C.G., K. Koczanski, B. Rosenberg et P. Béland. 1996. Persistent organochlorines in beluga whales (*Delphinapterus leucas*) from the St Lawrence river estuary-II. Temporal trends, 1982-1994. *Environmental Pollution*, 93 : 235-245.
- Muir, D.C.G., D.L. Swackhamer, T.F. Bidleman et L.M Jantunen. 2006. Toxaphene in the Great Lakes. *Hdb. Environ. Chem.*, 5N: 201-265.
- Müller, K., G.N. Magesan et N.S. Bolan. 2007. A critical review of the influence of effluent irrigation on the fate of pesticides in soil. *Agri. Ecosyst. Environ.*, 120, 93-111.
- Murphy, T.J., M.D. Mullin et J.A. Meyer. 1987. Equilibration of polychlorinated biphenyls and toxaphene with air and water. *Environ. Sci. Technol.*, 21, 155-162.
- Murphy, E.M., M.Z. Zachara, S.C. Smith, L.J. Phillips et W. Vletsma, 1994. Interaction of hydrophobic organic compounds with mineral-bound humic substance. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1291-1299.
- Nikiforov, V., V. Tribulovich et V. Karavan. 1995. Experience in isolation and identification of toxaphene congeners and prospects of congener-specific analysis of environmental samples. *Organohalogen Comp.* 26, 379-382.
- OECD, 2000. Organisation for Economic Co-operation and Development. Adsorption/desorption. OECD guideline for testing of chemicals, Paris, no. 106.
- Oehme, M. 2000. Toxaphene the underestimated pesticide? *Chemosphere*, 41, 459.
- Oren, A. et B. Chefetz. 2005. Sorption desorption behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in upstream and downstream river sediments. *Chemosphere*, 61, 19-29.
- Paan, P., X. Chen et C.J. Clark II. 2006. Effect of cosolvents on toxaphene aqueous solubility. *Environ. Chem.*, 3, 111-117.
- Paolis, F.D. et J. Kukkonen. 1997. Binding of organic pollutants to humic and fulvic acids: influence of pH and the structure of humic material. *Chemosphere*, 34, 1693-1704.

- Pearson, R.F., D.L. Swackhammer, S.J. Eisenreich et D.T. Long. 1997. Concentrations, accumulations, and inventories of toxaphene in sediments of the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.* 31, 3523-3529.
- Pettersson, C., B. Allard et H. Borén. 1997. River discharge of humic substances and humic-bound metals to the Gulf of Bothnia. *Estuar. Coast. Shelf S.*, 44, 533-541.
- Pignatello, J.J. et B. Xing, 1996. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1-11.
- Pignatello, J.J. 1998. Soil organic matter as a nanoporous sorbent of organic pollutants. *Advan. Colloid. Interface Sci.*, 76-77, 445-467.
- Pikaar, I., A. A. Koelmans et P.C.M van Noort. 2006. Sorption of organic compounds to activated carbons. Evaluation of isotherm models. *Chemosphere*, 65, 2343-2351.
- PNUE, 2001. Polluants organiques persistants. Programme pour l'Environnement des Nations-Unies. <http://www.chem.unep.ch/pops/indxhtmls/gc1832fr.html>. Dernier accès: novembre 2007.
- Pollock, G.A. et W.W. Kilgore. 1978. Toxaphene. *Residue Rev.*, 69, 87-140.
- Raff, J.D. et R.A. Hites. 2004. Transport of suspended-sediment bound toxaphene in the Mississippi river. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 2785-2791.
- Ran, Y., B. Xiao, J. Fu et G Sheng. 2003. Sorption and desorption hysteresis of organic contaminants by kerogen in a sandy aquifer material. *Chemosphere*, 50, 1365-1376.
- Ran, Y., B. Xing et P.S.C. Rao. 2005. Sorption kinetics of organic contaminants by sandy aquifer and its kerogen isolate. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 1649-1657.
- Raschke, T.M., J. Tsai et M. Levitt. 2001. Quantification of the hydrophobic interaction by simulations of the aggregation of small hydrophobic solutes in water. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 98, 5965-5969.
- Rashid, M.A. 1985. *Geochemistry of Marine Humic Compounds*. Springer Verlag, Berlin., pp 37.
- Rice, C.P. et M.S. Evans, 1984. Toxic contaminants in the great lakes. Dans Nriagu, J.O, Simms, M.S. (Eds). *Toxic contaminants in the great lakes*. *Adv. Environ. Sci. Technol.*, 14, 163-194.

- Ritchie, J.D. et E.M. Perdue. 2003. Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 85-96.
- Rose, N.L., S. Backus, H. Harlsson et D.C.G. Muir, 2001. An historical record of toxaphène and its congeners in a remote lake in Western Europe. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 1312-1319.
- Ruppe, S., A. Neumann, W. Vetter. 2003. Anaerobic transformation compounds of technical toxaphene. I. Regiospecific reaction of chlorobornanes with geminal chlorine atoms. *Environ. Toxicol. Chem.*, 22, 2614-2621.
- Saçan, M.T. et I.A. Balcioglu. 1996. Prediction of the soil sorption coefficient of organic pollutants by the characteristic of root index model. *Chemosphere* 32, 1993-2001.
- Sadiq, R., T. Husain, N. Bose et B. Veitch. 2003. Toxaphene distribution in the lake superior trout and associated sublethal ecological risk: a probabilistic approach. *Environ. Model. Softwa.*, 18, 439-449.
- Saleh, M.A. 1991. Toxaphene: chemistry biochemistry, toxicity and environmental fate. *Rev. Environ. Toxicol. Chem.*, 118, 1-8.
- Sander, M. et J.J. Pignatello. 2005. Characterization of charcoal adsorption sites for aromatic compounds: insights drawn from single-solute and bi-solute competitive experiments. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 1606-1615.
- Schwarzenbach, R.P., P.M. Gschwend et D.M. Imboden. 1993. *Environmental Organic Chemistry*. John Wiley & Sons, New York.
- Severtson, J.S. et Banerjee S. 1996. Sorption of chlorophenols to wood pulp. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1961-1969.
- Song, J., P. Peng et W. Huang. 2002. Black carbon and kerogen in soils and sediments. 1. Quantification and characterization. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 3960-3967.
- Soubaneh, Y.D., M. Lebeuf, B. Gouteux, H. Xie; V. Nikiforov et Gagné J.-P. 2008. Investigation on the sorption of a toxaphene model congener, the B7-1450, on marine sediments. *Chemosphere*. 71, 1019-1027.
- Soubaneh, Y.D., J.-P Gagné, M. Lebeuf et B. Gouteux. Sorption and desorption behaviours of the B7-1450 toxaphene congener on sediments. to be submitted.
- Stern, G.A., E. Braekevelt, P.A. Helm, T.F. Bidleman, P.M. Outridge, W.L. Lockhart, R. McNeeley, B. Rosenberg, M.G. Ikononou, P. Hamilton, G.T. Tomy et P. Wilkinson,

2005. Modern and historical fluxes of halogenated organic contaminants to a lake in the Canadian arctic, as determined from annually laminated sediment cores. *Sci. Total Environ.*, 342, 223-243.
- Stevenson, F.J., 1994. *Humus chemistry: genesis, composition, reaction*. John Wiley & Sons, New York.
- Swackhamer, D.L., R.F. Pearson, et S.P. Schlottler. 1998. Toxaphene in the Great Lakes. *Chemosphere*, 37, 2545-2561.
- Swift, R.S., 1996. Organic matter characterization. In: Sparks, D.L. (Ed.), *Methods of Soil Analysis*, Soil Sci. Soc. Am., vol. 5. Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, Madison, pp. 1011– 1069.
- Ten, B.K.G. 1979. *Formation and properties of clay-polymer complexes*. Elsevier science publishing, New York.
- Thurman, E.M, 1986. *Organic geochemistry of natural waters*. Nijhoff/Junk Publishers, Boston.
- Tremblay, L., S. Kohl, J.A. Rice et J.P. Gagné. 2005. Effects of temperature, salinity and dissolved humic substances on the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to estuarine particles. *Mar. Chem.*, 96 21-34.
- Tremblay, L. et J.P. Gagné. 2007. Distribution and biogeochemistry of sedimentary humic substances in the St. Lawrence Estuary and the Saguenay Fjord, Québec. *Org. Geochem.*, 38, 682-699.
- Tribulovich, V., V. Nikiforov, V. Karavan, S. Miltsov et S. Bolshakov. 1994. Synthesis and characterization of toxaphene congeners. *Organohalogen Comp.*, 19, 97-101.
- Turner, A. et Rawling M.C. 2001. The influence of the salting out on the sorption of neutral organic compounds in estuaries. *Wat. Res.*, 35, 4379-4389.
- Turner, A. et G.E. Millward. 2002. Suspended particle: their Role in estuarine biogeochemical cycles. *Estuar. Coast. Shelf S.*, 55, 857-883.
- Vetter, W. 1993. Toxaphene. Theoretical aspects of the distribution of chlorinated bornanes including symmetrical aspects. *Chemosphere*, 26, 1079-1084.
- Vetter, W. et B. Lukas. 2000. Enantioselective determination of persistent and partly degradable toxaphene congeners in high trophic level biota. *Chemosphere*, 41, 499-506.

- Vetter, W. et K.A. Maruya. 2000. Congener and enantioselective analysis of toxaphène in sediment and food web of contaminated estuarine Wetland. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 1627-1635.
- Vetter, W. et M. Oehme. 2000. Toxaphene. Analysis and environmental fate of congeners. In : *The handbook of environmental chemistry. Part K : New types of persistent halogenated compounds* (ed. Paasivirta, J.). Springer-Verlag : Berlin, Germany; Vol. 3, pp 237-287.
- Vetter, W., U. Klobes, B. Luckas. 2001. Distribution and levels of eight toxaphène congeners in different tissues of marine mammals, birds and cod livers. *Chemosphere*, 43, 611-621.
- Vetter, W., G. Gleixner, W. Armbruster, S. Ruppe, G.A. Stern et E. Braekvelt. 2005. Congener-specific concentrations and carbon stable isotopes ratios ($\delta^{13}\text{C}$) of two technical toxaphene products (toxaphene® and Melipax®). *Chemosphere*, 58, 235-241.
- Vetter, W. et G. Scherer. 1999. Persistency of toxaphene components in mammals that can be explained by molecular modeling. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 3458-3461.
- Voldner, E.C. et Y.F. Li. 1993. Global usage of toxaphene. *Chemosphere*, 27, 2073-2078.
- Wang, X., T. Sato et B. Xing. 2005. Sorption and displacement of pyrene in soils and sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 8712-8718.
- Wang, X., T. Sato et B. Xing. 2006. Competitive sorption of pyrene on wood chars. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 3267-3272.
- Warren, N., I.J. Allan, J.E. Carter, W.A. House et A. Parker. 2003. Review: Pesticides and other micro organic contaminants in freshwater sedimentary environments. *Appl. Geochem.*, 18, 159-194.
- Wauchope, R.D., T.M. Bluttler, A.G. Hornsby, P.W.M. Augustijn-Beckers et J.P. Burt. 1992. The SCS/ARS/CES/ pesticide properties database for environmental decision-making. *Rev. of Environ. Contamin. Toxicol.*, 123, 1-25.
- Wauchope, R.D., S. Yeh, J. BHJ. Linders, R. Kloskowski, K. Tanaka, B. Rubin, A. Katayama, W., Kördel, Z., Gerstl, M., Lane et J.B. Unsworth. 2002. Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest. Manag. Sci.*, 58, 419-445.

- Weber, W.J.Jr, P.M. McGinley et Khatz L.E. 1992. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 1955-1962.
- Weber, Jr.W.J. et W. Huang. 1996. A distributed reactivity model for sorption by soil and sediments. 4. intraparticle heterogeneity and phase distribution relationships under nonequilibrium condition. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 881-888.
- Weber, K. et H. Goerke. 2003. Persistent organic pollutants in Antarctic fish: level, patterns, changes. *Chemosphere*, 53, 667-678.
- Webster, E. 1998. Evaluating environmental persistence. *Environ. Toxicol. Chem.*, 17, 2148-2158.
- Westall, J.C. 1987. Adsorption mechanisms in aquatic surface chemistry. Dans "Aquatic surface chemistry", W. Stumm. Ed. Wiley Inter-science, New York, pp. 3-32.
- Whitehouse, B.G. 1984. The effects of temperature and salinity on the aqueous solubility of polynuclear aromatic hydrocarbons. *Mar. Chem.*, 14, 319-332.
- Wu, P., G.P. Yang et X.K. Zhao. 2003. Sorption behavior of the 2,4-dichlorophenol on marine sediments. *J. colloid. Interface Sci.*, 265, 251-256.
- Xia, G. et W.P. Ball. 1999. Adsorption-partition uptake of nine low-polarity organic chemicals on a natural sorbent. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 262-269.
- Xing, B., J.J. Pignatello et B. Gigliotti. 1996. Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2432-2440.
- Xing, B. et J.J. Pignatello. 1997. Dual model sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinylchloride) and soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 793-799.
- Yu, Z., W. Huang, J. Song, Y. Qian et P. Peng. 2006. Sorption of organic pollutants by marine sediments : Implication by the role of particulate organic matter. *Chemosphere*, 65, 2493-2501.
- Zar, J.H. 1984. Biostatistical analysis. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Zhao, X.K., G.P. Yang et Gao X.C. 2003. Studies on the sorption behaviours of nitrobenzene on marine sediment. *Chemosphere*, 52, 917-925.
- Zhou, M.L., G. Martin, S. Taha et F. Santanna. 1998. Adsorption isotherm comparison and modelling in liquid phase onto activated carbon. *Wat. Res.*, 32, 1109-1118.

Zhou, J.L., S. Fileman, S. Evans, P. Donkin, J.W. Readman, R.F.C. Mantoura et S. Rowland. 1999. The partition of fluoranthene and pyrene between suspended particles and dissolved phase in the Humber Estuary: a study of the controlling factors. *Sci. Total Environ.*, 243/244, 305-321.